I

153

I A 29

3 Wykłady
1916
to
Gelynde?

[75]

stypendyum na bieżący rok studyów upraszają:

1). Osiecki

2). Wondaś

O pozostawienie pobieranego stypendyum Warszewskiego po ukończeniu studyów w celu składania egzaminu nauczycielskiego podają:

1). Homme

2). Lenkiewicz

3). Witwicki

Uchwalono polecić prośby wszystkich wymienionych kandydatów do uwzględnienia, ponieważ zasługują na to ze względu na postępy w studyach jak i ze względu na ubóstwo.

Drei Vorträge über Diffusion, Brown'sche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen.

Von

M. v. Smoluchowski.

—

Adresse d. Verfassers: Prof. M. v. Smoluchowski
Krakau, Studenska 27

I. Diffusion im unbegrenzten Raum.

1. Einleitung.

In den nachstehenden drei Vorträgen*) soll eine Übersicht über einige neuere theoretische Untersuchungen gegeben werden, in welchen ich versucht habe, den inneren Mechanismus der Diffusion und einiger damit zusammenhängender Molekularphänomene klarzustellen, indem ich einige Gedanken näher ausgeführt habe, welche in einem vor drei Jahren hier in Göttingen gehaltenen Vortrag**) kurz angedeutet waren. Einerseits besitzt dieses Thema eine besondere ~~Wichtigkeit~~ Bedeutung infolge seiner Anwendung auf die Physik der Kolloide, in welcher diese Erscheinungen eine grundlegende Rolle spielen — ein charakteristisches Beispiel, die Koagulation, werden wir später noch eingehender zu betrachten haben; andererseits sollte es meiner Ansicht nach in der theoretischen Physik die Stellung eines Schulbeispiels einnehmen, an welchem man die relative Berechtigung und Tragweite der thermodynamisch-makroskopischen Betrachtungsweise und der mikroskopisch-molekularen Analyse in allen Einzelheiten und in relativ einfacher Weise vergleichen kann, wobei sich überdies fast jeder Schritt durch direkte experimentelle Erfahrung illustrieren und kontrollieren lässt.

Es liegt das daran, dass uns ein und dieselbe Erscheinung, je nach dem von uns eingenommenen Standpunkt, in dreifach verschiedener Weise entgegentritt: makroskopisch betrachtet heisst sie „Diffusion", mikroskopisch entweder „Brown'sche Molekularbewegung", falls man nämlich die Lebensgeschichte eines individuellen materiellen Teilchens verfolgt, oder aber „Konzentrationsschwankung", falls man ein bestimmtes Volumelement im Auge

---

*) Veranstaltet durch die ~~Aufforderung der~~ Wolfskehlstiftung zu Göttingen, 20–22. Juni 1916, ~~gehalten~~

**) Vgl. Vorträge ü. kinetische Theorie d. Materie u. Elektrizität, Teubner 1914, S. 89.

behält und die zeitliche Änderung der Anzahl der jeweilig darinnen befindlichen Teilchen notirt. Natürlich muss zwischen diesen verschiedenen Erscheinungsformen ein innerer Zusammenhang bestehen, und die theoretische Untersuchung dieses Zusammenhangs, sowie die nähere Bestimmung der Giltigkeitsgrenzen der üblichen Diffusionstheorie, soll unsere erste Aufgabe bilden, während wir später ~~da~~ zu einigen darauf beruhenden Anwendungen übergehen wollen, welche einen mehr konkreten, dem experimentellen Gebiet näherstehenden Charakter besitzen.

2. Brown'sche Molekularbewegung.

Auf die Gefahr hin, ~~Allgemein~~ genügend Bekanntes zu wiederholen, muss ich vorerst einige Worte über Brown'sche Molekularbewegung*) vorausschicken. Der eigentliche innere Mechanismus derselben ist zweifellos äusserst kompliziert, viel komplizierter als unsere mathematische Formelsprache es ausdrücken kann, aber einem eigentümlichen und für diese Untersuchungen sehr vorteilhaften Umstand haben wir es zu verdanken, dass diese Komplikationen und überhaupt die Einzelheiten der Teilchenbewegung auf die Gestalt der betreffenden Endformel ohne irgend welchen Einfluss sind. Diese Formel, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein von der Abszisse x_0 anfänglich ausgehendes Teilchen zur Zeit t in den Abszissenbereich $x \ldots x+dx$ gelangt sei:

$$W_{(x)}\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}\, dx \qquad \text{--- (1)}$$

gilt dabei nicht nur für Kolloid-Teilchen, welche in einer Flüssigkeit ~~suspendiert~~ enthalten sind, sondern ebenso auch für irgend ein Molekül eines gasförmigen oder flüssigen Mediums, vorausgesetzt, dass sie für Zeiten oberhalb einer gewissen unteren Grenze der Größenordnung angewendet wird (nämlich solche die erheblich länger sind als die durchschnittliche Zeitdauer der annähernd geradlinigen Bewegung des Moleküls, bezw. Teilchens).

Man kann diese Formel beispielsweise aus der Annahme ableiten, dass die Bewegung des Teilchens fortwährend mit konstanter Geschwindigkeit C vor sich gehe, aber jedesmal nach Zurücklegung einer geradlinigen Wegstrecke λ eine plötzliche Richtungsänderung erleide, so dass das Teilchen in einem jeden solchen Punkte ~~die Bewegung jedesmal~~, unabhängig von der vorhergehenden Richtung, mit gleicher Wahrscheinlichkeit ~~nach~~ irgend eine Richtung des Raumes einschlage ~~erfolge~~. Wie sich nämlich nachweisen lässt**), beträgt in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit für Erreichung einer Abszisse x — $x+dx$ nach

**) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 10, 73, 1880; M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1906 p. 203. In ähnlicher Weise lässt sich das einst (Nature 1905) von K. Pearson aufgeworfene zweidimensionale Problem des Irrwanderers („random walk") behandeln.

*) Zusammenfassende Bearbeitungen und Literatur betreffs dieser und verwandter Erscheinungen: G. L. de Haas-Lorentz, D. Brown'sche Bewegung, Braunschweig 1913; The Svedberg, D. Existenz d. Moleküle, Leipzig 1913; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 10, 467, 1913; J. Perrin's Bericht in den Rapports Solvay (La theorie du rayonnement etc., Paris 1912; Eucken, Theorie d. Strahlung u. d. Quanten, Leipzig, 1914); J. Perrin, D. Atome, Leipzig 1914; M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. 13, 1069, 1912.

enthält und die weitere Änderung der durch die zugehörige [illegible] befindlichen Teilchen verteilt.

Natürlich muss zwischen diesen verschiedenen Erscheinungsformen ein innerer Zusammenhang bestehen, und die Untersuchung dieses Zusammenhangs (Wechselspiel), sowie die nähere Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen der üblichen Diffusionstheorie, soll unsere erste Aufgabe bilden, während wir später ~~[illegible]~~ an einige darauf bezügliche [illegible] Überlegungen gehen wollen, welche einen mehr theoretischen, dem experimentellen Gebiet näher stehenden Charakter besitzen.

1. Brown'sche Molekularbewegung.

Auf die Aufgabe hin, ~~[illegible]~~ genügend Rechenschaft zu verschaffen, muss ich vorerst einige Worte über Brown'sche Molekularbewegung *) voraussenden. Der eigentliche innere Mechanismus derselben ist vielfach [illegible] [illegible], als [illegible] [illegible] ~~[illegible]~~ Formelsprache zu [illegible] kann, aber einen eigentümlichen und [illegible] dieser Untersuchungen sehr [illegible] Umstand haben wir es zu verdanken, dass diese Formulierungen und überträgt die Einzelheiten des [illegible] Bewegung auf die Entstehung der Wahrscheinlichkeit [illegible] [illegible] [illegible] Diese Formel welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein von der Abszisse x_0 ausgehendes Teilchen in Zeit t in das Abszissenintervall $x \ldots x+dx$ gelangt sei:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}\, dx \qquad \text{--- --- (1)}$$

gilt aber natürlich für Teilchen welche in einer Flüssigkeit umgeben sind, sondern ebenso auch für irgend ein Molekül einer gasförmigen oder flüssigen Substanz [illegible], dass sie für beliebig [illegible] [illegible] Strecken der Verschiebung angewendet wird (bei erheblich kleineren nämlich nicht da sie der durchschnittlichen Ausdehnung (Ausdehnung) der Bewegung des Moleküls bzw. Teilchens).

Man kann diese Formel [illegible] aus der Annahme ableiten, dass die Bewegung des Teilchens fortschreitend mit konstanter Geschwindigkeit c vor sich gehe und jedesmal nach Zurücklegung einer [illegible] Wegstrecke λ eine plötzliche Richtungsänderung erleide, so dass das Teilchen in einem jeden Punkt ~~[illegible]~~ unabhängig von den vorhergehenden Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit ~~[illegible]~~ irgend eine Richtung des Raumes ~~[illegible]~~ einschlage. Wie sich nämlich rechnerisch leicht ergibt **) in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit für Erreichung einer Abszisse $x \ldots x+dx$ nach

---

**) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 10, 73, 1880; M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1906 p. 203. Dieselbe Ähnliche Weise lässt sich das einst (Nature 1905) von K. Pearson aufgeworfene Problem des Irrweges („random walk") behandeln. (Irrfahrtsproblem)

*) Zusammenfassende Darstellungen und Literaturberichte: (betreffs älterer und neuerer Erscheinungen) J. L. de Haas-Lorentz, D. Brown'sche Bewegung, Braunschweig 1913; The Svedberg, D. Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 10, 467, 1913; J. Perrin's Bericht in den Rapports Solvay (La théorie du rayonnement etc. Paris 1912; [illegible] Theorie d. Strahlung u. d. Quanten, Leipzig 1914); ~~[illegible]~~ J. Perrin, [illegible] ~~[illegible]~~ Leipzig 1914; M. v. Smoluchowski, Phys. Z. 13, 1069, 1912.

Zurücklegung der n ten Wegstrecke:

$$W_n(x)\,dx = \frac{dx}{\pi}\int_0^\infty \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda}\right)^n \cos q(x-\alpha)\,dq$$

was für große Zahlen n übergeht in:

$$W_n(x)\,dx = \sqrt{\frac{3}{2n\lambda^2\pi}}\; e^{-\frac{3}{n\lambda^2}(x-x_0)^2}$$

Berücksichtigt man, dass $n = \frac{Ct}{\lambda}$ ist, so geht dies die Formel (1) wenn der Koeffizient $\frac{C\lambda}{6}$ mit D bezeichnet wird.

In der Gastheorie sind wir seit Clausius gewohnt, auch die Verschiedenheiten in der Länge der geradlinigen Wegstücke in Rechnung zu ziehen, indem wir für die Wahrscheinlichkeit einer geradlinigen freien Wegstrecke r das Verteilungsgesetz annehmen:

$$W(r)\,dr = \frac{e^{-r/\lambda}}{\lambda}\,dr$$

wo λ die sog. mittlere freie Weglänge ist. // Auch unter dieser Annahme berechnen wir für ~~[illegible]~~ den Fall, dass die aus Zurücklegung sehr vieler freier Wegstücke resultierende Verschiebung des Moleküls betrachtet wird, dasselbe Wahrscheinlichkeitsgesetz (1), nur mit dem Unterschied, dass nun der Koeffizient $\frac{C\lambda}{3} = D$ ~~gesetzt~~ zu setzen ist.

Aber dieselbe Formel (1) lässt sich auch unter der Annahme ableiten, dass für die Verteilung der Länge der freien Wegstücke nicht die Formel (2), sondern irgend eine andere, durch eine stetige Funktion von r ausdrückbare, gilt. Und zweifellos wird sie auch unter der weit allgemeineren Annahme giltig bleiben, dass eine gewisse „Wahrscheinlichkeits-Koppelung" in Bezug auf Richtung und Größe der aufeinanderfolgenden Wegstücke besteht.*)

Nachdem nun alle diese speziellen Voraussetzungen zu demselben Resultate führen, — abgesehen natürlich von dem Zusammenhang zwischen dem Wert des Koeffizienten D und den betreffenden molekularen Bestimmungsstücken — ist es für diesbezügliche Rechnungen, wo nur die resultierende Bewegung ohne Rücksicht auf die Details des Mechanismus in Frage kommt, ~~[illegible]~~ am praktischesten, wenn man hierfür das einfachst mögliche Modell benützt. Dieses besteht darin, dass man sich ~~die~~ für ~~Bewegung~~ jede der drei Bewegungskomponenten vorstellt, das Teilchen erleide in gleichen Zeitintervallen τ gleich große Verschiebungen δ, welche jedesmal ebenso wahrscheinlich positives wie negatives Zeichen haben können.

Die Wahrscheinlichkeiten dafür, dass das Teilchen nach m Zeitintervallen eine resultierende Verschiebung um n Wegstücke, im positiven oder negativen Sinne, erlangt habe, lassen sich dann

*) Es hat namentlich Jeans darauf hingewiesen, dass bei Zusammenstößen zwischen Gasmolekülen eine Tendenz zur Beibehaltung der ursprünglichen Bewegungsrichtung besteht. Diese „Persistenz" der Bewegungsrichtung, welcher ich in meiner ersten Arbeit über Brown'sche Bewegung (Ann. d. Phys. 21, 756, 1906) durch eine einfache geometrische Konstruktion näherungsweise Rechnung getragen habe, ~~spielt~~ tritt bei der Bewegung eines Kolloidteilchens wegen dessen großer Masse in weit erhöhtem Grade auf.

sukzessive ermitteln und in das nachfolgende Schema einordnen:

	n= -3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
m= 0				1					
1			$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$				
2		$\frac{1}{4}$		$\frac{2}{4}$		$\frac{1}{4}$			
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{1}{8}$		
4		$\frac{4}{16}$		$\frac{6}{16}$		$\frac{4}{16}$		$\frac{1}{16}$	
5	$\frac{5}{32}$		$\frac{10}{32}$		$\frac{10}{32}$		$\frac{5}{32}$		$\frac{1}{32}$
6		$\frac{15}{64}$		$\frac{20}{64}$		$\frac{15}{64}$		$\frac{6}{64}$	

Es zeigt sich also, dass die Zähler mit den Binomialkoeffizienten, die Nenner mit den n ten Potenzen von 2 identisch sind. Somit beträgt die Wahrscheinlichkeit eines positiven oder negativen Überschusses von m Einheiten:

$$W(m) = \left(\frac{1}{2}\right)^m \binom{m}{\frac{m-n}{2}} \quad \text{.....} (2)$$

woraus sich mit Benützung der Stirling'schen Näherungsformel für grosse Zahlen n, m und für einen kleinen Wert des Verhältnisses $\frac{n}{m}$ wiederum die Formel (1) ergibt, wenn die ~~Relation~~ Beziehungen $m = \frac{t}{\tau}$ und $n = \frac{x}{\delta}$ eingeführt und der Wert $\frac{\delta^2}{2\tau} = D$ gesetzt wird.

Auf dieses einfache ~~Gestalt~~ mathematische Modell der Brown'schen Bewegung werden wir uns noch später, anlässlich einer etwas schwierigeren Frage berufen. Nur das eine möchte ich bei dieser Gelegenheit bemerken, dass man auch ein dementsprechendes, überaus einfaches mechanisches Modell der Brown'schen Bewegung konstruieren kann, nämlich das sogen. Galton'sche Brett, welches seinerzeit von Galton zur Veranschaulichung des Gauss'schen Fehlergesetzes verwendet wurde. Es besteht einfach aus einem genügend grossen, schwach geneigten Brett, in welches eine grosse Anzahl ~~[illegible]~~ regelmässiger horizontaler Nägelreihen in Wechselstellung eingeschlagen ist:



Wird nun von einem Punkte des oberen Randes eine Kugel über das Brett rollen gelassen (und zwar am besten von ~~einer~~ solcher Grösse, dass sie zwischen den Nägeln eben noch durchschlüpfen kann), so stösst ~~diese~~ sie auf die Nägel, erleidet infolge dessen beim Durchtritt durch die Reihen derselben unregelmässige zufällige Ablenkungen [~~aus der Falllinie~~] nach rechts oder links und führt in Bezug auf die Falllinie eine Bewegung aus, welche genau ~~[illegible]~~ mit der soeben besprochenen Brown'schen Bewegung (der X Komponente) übereinstimmt.

3. Diffusion.

Würde man nun im Galton'schen Apparat eine Schar von Kugeln von demselben Punkte ausgehen lassen, so würden sie sich in passenden Behältern am unteren Rande des Brettes in Quantitäten ansammeln, welche gerade der Laplace'schen Glockenkurve (1) entsprechen. Was geschieht aber, wenn man die Kugeln ~~(gleicher~~ (eventuell von verschiedener ~~[illegible]~~ Farbe) nach einem

entwerfen ... und in das nachfolgende Schema einordnen:

n \ m	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4	+5
0				1					
1			1/2		1/2				
2		1/4		2/4		1/4			
3	1/8		3/8		3/8		1/8		
4		4/16		6/16		4/16		1/16	
5	5/32		10/32		10/32		5/32		1/32
6		15/64		20/64		15/64		6/64	

Es zeigt sich also dass die Zähler mit den Binomialkoefficienten, die Nenner mit den n ten Potenzen von 2 identisch sind. Somit beträgt die Wahrscheinlichkeit einer positiven oder negativen Abweichung von m Einheiten:

$$W(m) = \left(\tfrac{1}{2}\right)^n \binom{n}{\frac{n+m}{2}} \quad \ldots\ (2)$$

woraus sich mit Benützung der Stirling'schen Näherungsformel für große Zahlen n, m und für einen kleinen Wert des Verhältnisses $\frac{m}{n}$ ... die Formel (1) ergibt, wenn die Beziehungen $n = \frac{t}{\tau}$ und $x = m\lambda$ eingeführt und der Wert $\frac{\lambda^2}{2\tau} = D$ gesetzt wird.

Auf diese einfache mathematische Modell der Brown'schen Bewegung werden wir noch später, anlässlich einer etwas schwierigeren Frage zurückkommen. Hier sei nur noch bemerkt, daß man auch ein direkt physikalisches Modell der Brown'schen Bewegung konstruieren kann, ähnlich dem sogenannten Galton'schen Brett, welches zuerst von Galton zur Veranschaulichung des Gauss'schen Fehlergesetzes verwendet wurde. Es besteht einfach aus einem schräg geneigten Brett in welches eine große Anzahl regelmäßig angeordneter horizontaler Stifte in Dreiecksstellung eingeschlagen ist:

. . . .

Wird nun von einem Punkte des oberen Randes eine Kugel über das Brett rollen gelassen (und zwar am besten von solcher Größe, dass sie zwischen den Stiften eben noch durchrollen kann), so stößt sie auf die Stifte, erleidet infolge dessen beim Durchtritt durch die Reihen derselben unregelmäßig zufällige Ablenkungen ~~von der Falllinie~~ nach rechts oder links und führt in Bezug auf die Falllinie eine Bewegung aus, welche genau mit der vorher angenommenen Brown'schen Bewegung (der X Komponente) übereinstimmt.

2. Diffusion.

Wird man nun im Galton'schen Apparat eine ganze Reihe von Kugeln von demselben Punkte ausgehen lassen, so wird man sich ... am unteren Rande des Brettes in Quantitäten ansammeln, welche gerade der Gauss'schen Verteilung ... entsprechen ...

gewissen Dichtigkeits-Gesetz $n = \varphi(x)$ verteilt, von verschiedenen Punkten des oberen Randes ausgehen lässt? Das gibt genau jene Erscheinung die man kurz Diffusion nennt, und zwar illustriert uns das die Diffusion in einer Flüssigkeitssäule, deren Konzentration zu Anfang der Zeit gemäss jenem Gesetze ~~$n=\varphi(x)$~~ verteilt war.

Nehmen wir nämlich an, die Anfangsverteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen sei durch ~~die~~ jene Verteilungsfunktion: Anzahl pro Volumeinheit $n = \varphi(x)$, gegeben, so resultiert aus (1) — selbstverständlich unter Voraussetzung der Unabhängigkeit der Teilchen voneinander — für die Verteilung zur Zeit t:

$$n_t = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi)\, e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}\, d\xi \qquad \text{---- (3)}$$

indem sich die von den verschiedenen Ausgangspunkten stammenden Teilwirkungen einfach überlagern. Dies ist bekanntlich die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \qquad \text{----- (4)}$$

für den Fall, dass die Anfangsverteilung $\varphi(x)$ in der ganzen Ausdehnung von $-\infty$ bis $+\infty$ gegeben ist, wie man auch ohneweiters durch Ausführung der Differentiation a posteriori verifizieren kann, und der Koeffizient D der Formel (1) erweist sich als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten der Formel (3). Also geht die Diffusion einfach als Resultat der ungestörten Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen hervor*), und es ist ganz falsch, wenn ~~L. Cassuto in seinem bekannten Buche meint~~ manche Forscher**) meinen, dass dabei noch ein spezieller, der Brown'schen Bewegung eine Richtung gebender Einfluss, — etwa das osmotische Druck~~gefälle~~ — ~~auftritt~~ tätig sei. Der fiktive, der makroskopischen Auffassungsweise der Diffusion entsprechende Begriff des osmotischen Druckes vertritt die Betrachtung der „verborgenen" Molekularbewegungen und ist mit derselben — soweit die klassischen Diffusionserscheinungen in Betracht kommen — vollkommen äquivalent, darf aber ~~damit~~ mit ihr nicht verquickt werden. Entweder denke man sich die Substanzteilchen als passiv durch den osmotischen Druck getrieben, ohne die Brown'schen Bewegungen zu berücksichtigen, oder aber man ziehe die letzteren in Rechnung, ohne den fiktiven osmotischen Druck einzuführen.

Bemerken wir übrigens noch, dass die charakteristische Eigentümlichkeit der Brown'schen Bewegung, welche aus (1) durch einfache Rechnung folgt, dass nicht die Elongation aus der Anfangslage, sondern das Quadrat derselben proportional mit der Zeit wächst:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt \qquad \text{---- (5)}$$

in dem allgemeinen Ähnlichkeitsgesetz der Diffusion zum Vorschein kommt, wonach

*) In Einstein's Arbeiten gründete sich eben darauf die Ableitung des Gesetzes für die Brown'sche Bewegung.

**) Vgl. L. Cassuto. D. kolloide Zustand d. Materie, Leipzig 1913, S. 74.

jenem Dichtigkeits-Zustande $n = \varphi(x)$ verteilt im ursprünglichen Punkte des ganzen Raumes ausgehen lässt? Das gibt genau jene Vorstellung, die man beim Diffusionsprozess meist mit verbindet, wo man die Diffusion in einem Flüssigkeitsraum, dessen Konzentration zu Anfang der Zeit gemäß jener Funktion ~~...~~ verteilt war.

Nehmen wir nämlich an, die Anfangsverteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen sei durch ~~...~~ jene Verteilungsfunktion: dass also zu Beginn überall $n = \varphi(x)$ gegeben, so resultiert aus (1) — selbstverständlich unter Voraussetzung der Unabhängigkeit der Teilchen von einander — für die Verteilung zur Zeit t:

$$\nu_x = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi)\, e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}\, d\xi \quad \text{---- (3)}$$

indem wir die von den verschiedenen Anfangspunkten stammenden Teilchenmengen einfach überlagern. Das ist bekanntlich die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} \quad \text{---- (4)}$$

für den Fall, dass die Anfangsverteilung $\varphi(x)$ in der ganzen Ausdehnung von $-\infty$ bis $+\infty$ gegeben ist, wie man sich auch ebenso leicht durch Ausführung der Differentiationen a posteriori verifizieren kann, und der Koeffizient D der Formel (1) erweist sich als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten der Formel (3). Also ergibt die Diffusion einfach als Resultat der ungeordneten Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen hervor,*) und es ist ganz falsch wenn ~~...~~ manche Forscher**) meinen, dass dabei noch ein spezieller der Brown'schen Bewegung eine Richtung gebender Einfluss — etwa das osmotische Druckgefälle — tätig sei. ~~wirkt~~. Die Hilfsidee, der makroskopischen Auffassung der Diffusion entsprechende Begriff des osmotischen Druckes verleitet zur Betrachtung der „erzwungenen" Molekularbewegungen und ist mit derselben — soweit die stationären Diffusionserscheinungen in Betracht kommen — vollkommen äquivalent, darf aber mit ihr nicht vermischt werden. Entweder denke man sich die Substanzteilchen als getrieben durch den osmotischen Druck getrieben, dann sind die Brown'schen Bewegungen zu vernachlässigen, oder aber man ziehe die letzteren in Rechnung, ohne den fiktiven osmotischen Druck einzuführen.

Bemerken wir übrigens noch, dass die charakteristische Eigentümlichkeit der Brown'schen Bewegung, welche aus (1) durch einfache Rechnung folgt, dass nicht die Verschiebung aus der Anfangslage, sondern das Quadrat derselben proportional mit der Zeit wächst:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt \quad \text{---- (5)}$$

in einer allgemeinen Wahrscheinlichkeitsgesetze als Diffusion eines Fremden formuliert noch

*) In Einstein's Arbeiten gründete sich aber darauf die Ableitung des Gesetzes für die Brown'sche Bewegung.
**) Vgl. Cossmann, B. Kellnik, Leipzig 1913, S. 74.

Diffusionsprozesse sich bei n-maliger Vergrösserung der räumlichen Lineardimensionen so abspielen, dass die Zeiten im Verhältnis n^2 vergrössert erscheinen.

Gegen unsere ganze Argumentation ist nun aber ein gewichtiger Einwand zu erheben. Mathematisch stimmt die Formel (1) allerdings mit der sog. Hauptlösung der Diffusionsgleichung (4) überein, welche angibt, in welcher Weise sich eine Substanz zur Zeit t verteilt, die zur Zeit Null im Punkte x_0 angesammelt war, und wenn sie wirklich diese Bedeutung hätte, wäre die vollständige Äquivalenz der üblichen Diffusionstheorie mit dem Resultat der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen erwiesen. In Wirklichkeit ist aber das von x_0 ausgehende Teilchen unteilbar und (1) stellt nur ein Wahrscheinlichkeitsgesetz für seine spätere Lage dar.

Infolge dessen entspricht das Resultat der mathematischen Diffusionstheorie nicht dem Zustand, welcher tatsächlich zur Zeit t herrschen wird, sondern es stellt den Durchschnittswert*) der Zustände dar, welche verschiedene, von scheinbar identischen Anfangszuständen ausgehende Systeme in der Zeit t aufweisen würden. Mit anderen Worten: ein jedes individuelle molekulare System wird im Vergleich mit der theoretischen Diffusionsformel gewisse, entweder positive oder negative Divergenzen aufweisen, und die Häufigkeit derselben wird durch Wahrscheinlichkeitsgesetze ~~bedingt~~ geregelt sein.

4. Konzentrations-Schwankungen, Grösse derselben in verdünnten Lösungen.

Näheren Aufschluss über die Art und Grösse dieser zufälligen Abweichungen gibt die Theorie der molekularen Konzentrationsschwankungen, welche man auch als „mikrostatistische Analyse" des Diffusionsvorganges in festgelegten Volumelementen definieren könnte. In voller Allgemeinheit ist diese Art der Analyse noch nicht durchgeführt worden, aber ich glaube, auch das was man heute darüber aussagen kann, beleuchtet den Mechanismus der Diffusion in sehr charakteristischer Weise, so dass es von Interesse sein dürfte, diese theoretischen Untersuchungen etwas eingehender zu behandeln.

In der Theorie der Konzentrationsschwankungen handelt es sich um zweierlei Probleme, einerseits um die wahrscheinliche Grösse der momentanen Abweichung der Konzentration in einem gewissen Volumelement vom durchschnittlichen Zustand, andererseits um die zeitliche Veränderlichkeit jener Abweichungen, oder wie man kurz sagen kann, um die Schwankungsgrösse und die Schwankungsgeschwindigkeit.

Was die Grösse der Konzentrations-Schwankungen anbelangt, so lassen sich die betreffenden Formeln (mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen) in sehr einfacher Weise für den Fall entwickeln, wo es sich um den normalen, im Laufe langer Zeit sich einstellenden Gleichgewichtszustand eines idealen Gases oder

*) welcher auch mit dem wahrscheinlichsten Zustand identisch sein dürfte.

einer verdünnten Lösung handelt, deren Teilchen aufeinander keine merklichen Kräfte ausüben; meine ursprünglich recht kurz gefasste Ableitung ist übrigens von Lorenz u. Eitel in sehr ausführlicher und verständlicher Form wiedergegeben worden, derselbe Gedankengang hat anlässlich der Entdeckung der radioaktiven Schwankungen (Schweidler, Bateman, Rutherford u. Geiger, Marsden u. Barratt u. A.) aufs Neue Anwendung gefunden, analoge Entwickelungen lassen sich aber schon weit früher in wahrscheinlichkeitstheoretischen Untersuchungen auffinden, so dass ich heute auf Einzelheiten dieser bereits genügend bekannten Erwägungen nicht einzugehen brauche, und mich darauf beschränken kann, die Endresultate anzuführen.

Nehmen wir an, das in Betracht gezogene Volum v bilde einen Teil eines weit grösseren Volums, in welchem sich das Diffusionsgleichgewicht hergestellt hat, und bezeichnen wir mit ν die Anzahl der Substanzteilchen, welche bei gleichmässiger Verteilung auf das betrachtete Volum v entfallen würde. Wird nun die Anzahl der augenblicklich in v befindlichen Teilchen systematisch – beispielsweise in gleichen Zeitintervallen – notirt, so muss sich zeigen, dass die relative Häufigkeit jeder Zahl n innerhalb langer Zeiträume gegeben ist durch die Formel:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu}\,\nu^n}{n!} \qquad (6)$$

So führte beispielsweise Svedberg**) mittels ultramikroskopischer Beobachtung ~~Zählung~~ der Teilchen einer kolloiden Goldlösung eine Reihe von 518 Zählungen, und zwar in Intervallen von 1/33 Minute aus, deren Resultate ~~die~~ eine Zahlenreihe angibt, auf welche wir uns weiterhin noch werden berufen müssen: 12000 2001 324 123 102 1111 3 1125 1110 23313 u. s. w.

In dem betrachteten, optisch abgegrenzten Volumteil der Lösung befanden sich also, unregelmässig abwechselnd, n = 0, 1, 2, 3, 4 ... Teilchen, und zwar ist die empirische Häufigkeit ~~dieser Zahlen~~ durch die ~~Zahl~~ Werte k der nebenstehenden Tabelle gegeben, während die Formel (6) die Werte k_{ber} erfordern würde – was jedenfalls als eine für ein Wahrscheinlichkeitsgesetz ausreichende Bestätigung angesehen werden darf:

n	0	1	2	3	4	5	6	7
k	112	168	130	69	32	5	1	1
$k_{ber.}$	109·9	170·4	132·0	68·2	26·4	8·2	2·1	0·5

Analoge Messungsreihen***) mit denselben Resultaten sind übrigens auch von B. Iljin, R. Costantin, R. Lorenz u. W. Eitel und neuerdings von A. Westgren erhalten worden.

Treten Abweichungen von dem Wahrscheinlichkeitsgesetz (6) auf, so beweisen sie die Existenz von Anziehungs- oder Abstossungskräften zwischen den Teilchen, und eine dementsprechend modificirte Theorie ermöglicht es, auf dieser Grundlage die entsprechenden Änderungen der Gesetze des osmotischen Druckes zu bestimmen, welche bei ~~dichten~~ derartigen Lösungen natürlich keinerlei direkter Messung zugänglich sind. Tatsächlich haben sich solche Abweichungen bei äusserst konzentrierten Gummigutt-~~Suspensionen~~ Lösungen herausgestellt, in denen die Volumkonzentration mehr als $\frac{1}{100}$ beträgt, aber ausser in solchen Ausnahmsfällen ist heute Gleichung (6) für Kolloidteilchen

*) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift 1904 S. 626; ~~[illegible]~~ Bull. Acad. Cracovie 1907, S. 1057; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908. R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 293, 434, 1914. Vgl. L. Bortkiewicz, D. radioaktive Strahlung, Berlin 1913.

**) Th. Svedberg, Z. S. f. phys. Chem. 77, 147, 1911.

***) B. Iljin, Z. S. f. phys. Chem. 83, 592, 1913; R. Lorenz u. W. Eitel, Z. S. f. anorgan. Chem. 87, 357, 1914; R. Costantin, C. R. 158, 1341, 1914; A. Westgren, Arkiv f. mat. Svensk. Vet. 11 Nr 8, 1916.

als genau giltig anzusehen, und sind jetzt auch gewisse, früher von Svedberg und Westgren vermutete Divergenzen, ~~vollständig aufgeklärt worden~~ insbesondere durch ~~die letzte~~ eine von Westgren unlängst hier bei Professor Zsigmondy ausgeführte Arbeit, vollständig aufgeklärt worden. Auf diesen für die Kolloidforschung äusserst wichtigen Gegenstand werden wir später noch zurückkommen, einstweilen wollen wir voraussetzen, dass wir uns auf solche Fälle der Diffusion beschränken, wo die gegenseitige Einwirkung der Teilchen infolge wechselseitiger Kräfte überhaupt zu vernachlässigen ist, mit anderen Worten: ~~es handelt sich~~ wir nehmen an, es handle sich um relativ verdünnte Lösungen.

Als Mass der Grösse der Konzentrations-Schwankungen hatte ich anfangs den durchschnittlichen Absolutwert der Schwankungen verwendet. Bezeichnen wir mit δ die Verdichtung $\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$, so erhält man (aus (6)) für den durchschnittlichen Absolutwert derselben:

$$|\delta| = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!} \qquad \text{-----(7)}$$

wo k die grösste ganze Zahl bedeutet, welche gleich oder kleiner als die Normalzahl ν ist. Rechnerisch einfacher ist es, anstatt dessen den Betrag der „mittleren" Schwankung zu nehmen, für welche man aus Formel (6) findet:

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}} \qquad \text{------(8)}$$

Im obigen Beispiele resultiert aus der Beobachtungsreihe: $\sqrt{\overline{\delta^2}} = 0{\cdot}798$, während andrerseits $\frac{1}{\sqrt{\nu}} = 0{\cdot}803$ ist.

Der algebraische Durchschnittsbetrag der Schwankung ist dagegen selbstverständlich gleich Null.

Von Wichtigkeit ist nun folgender Umstand: die Grösse der Schwankungen hängt laut (6) ausschliesslich von der durchschnittlichen Teilchenzahl ν ab; die Gestalt und Grösse des betreffenden Volums, die Art der in Betracht kommenden Teilchen, die Natur des flüssigen Mediums, welches als Suspensionsmittel dient, die Temperatur u.s.w. — all dies ist für die Grösse der Schwankungen, natürlich unter Voraussetzung genügend langer Beobachtungszeit, vollständig gleichgiltig, und zwar hängt dies damit zusammen, dass die in Rede stehende Erscheinung sich als spezieller Fall der allgemeinen Molekularschwankungen auffassen lässt, für welche gemäss der statistischen Mechanik ein ganz allgemeines, vom speziellen Mechanismus des Systems unabhängiges Verteilungsgesetz existiert.

5. Geschwindigkeit der Konzentrationsschwankungen.

Dagegen sind alle oben erwähnten Umstände ganz wesentlich bestimmend für die zeitliche Veränderlichkeit der Schwankungen. Die Berechnung dieser Grösse, (oder wie man auch sagen kann) der Schwankungsgeschwindigkeit, ist bei jeder Art Schwankungen ein wesentlich schwierigeres Problem als jene der Schwankungsgrösse,

und bis jetzt war überhaupt nur ein einziger Fall bekannt, welcher — allerdings als Fall „astatischen" Gleichgewichts in denkbar vereinfachter Form — sich hier einreihen läßt: die schon besprochene Brown'sche Bewegungsformel (1), nebst einer gewissen Verallgemeinerung derselben, von welcher später*) die Rede sein wird; die Konzentrationsschwankungen sind das zweite Beispiel, wo sich die Berechnung ausführen ließ.**)

Wenn wir uns den Mechanismus dieser Erscheinung vor Augen halten, so ist klar, dass die eigentliche Ursache der Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen auf der Brown'schen Bewegung beruht, und dass alle Umstände, welche dieselbe verlangsamen, wie Zähigkeitszunahme, Temperaturabnahme, auch jene Schwankungsgeschwindigkeit herabsetzen müssen, wie dies tatsächlich von Svedberg bemerkt wurde.

Um nun zu quantitativen Beziehungen zu gelangen, wollen wir uns folgende Aufgabe stellen: das betrachtete Volum v bilde einen Teil des relativ äußerst großen Volums V, so dass bei gleichförmiger Verteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen [Moleküle oder Kolloidteilchen] die Anzahl ν auf v entfallen würde. Falls sich nun tatsächlich n Teilchen zur Zeit $t=0$ in v aufhalten, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$ dass eine Zunahme um k stattfinde, dass also (die Teilchenzahl im Zeitpunkte t) $(n+k)$ betrage?

Die Beantwortung dieser Frage stützt sich auf zwei Tatsachen: 1). dass die Bewegungen der einzelnen Teilchen voneinander unabhängig erfolgen, 2). dass für jedes derselben alle Lagen im Raume v gleich wahrscheinlich sind. Man hat dann zuerst die Wahrscheinlichkeit P zu bestimmen, dass ein einziges, ursprünglich irgendwo in v befindliches Teilchen nach Ablauf der Zeit t sich außerhalb jenes Raumes befinde. Ist diese bekannt, so gehen wir weiter:

Wenn sich nicht nur ein einziges, sondern n Teilchen anfangs in v befinden, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass irgendwelche i darunter ausgetreten, die übrigen $(n-i)$ aber in v verblieben seien:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \qquad \text{---} (9)$$

Falls man aber die anfängliche Zahl n unbestimmt lässt und die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ der verschiedenen Zahlen n gemäß der Formel (6) berücksichtigt, erhält man als allgemeine Wahrscheinlichkeit des Austrittes von m Teilchen:

$$\bar{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n)\, A_m = e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^m}{m!} = E_m \qquad \text{---} (10)$$

*) Vgl. II. Vortrag, 5. Abschn.

**) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 123, 2381, 1915; Phys. ZS. 16, 321, 1915.

und die Zeit der Abwartung nur ein einziger Fall bekannt wäre — ähnlich als ob Fall aristotelischen Weltgesetz in dunkler verwaschener Form — nicht seine einzelnen Fälle: die eben angegebene Brown'sche Bewegungsformel (1) setzt einen gewissen Verallgemeinerung darstellen, von welcher später*) die Rede sein wird; die Konzentrationsschwankungen sind das zweite Beispiel, wo auch die Umkehrung anzutreffen ist.**)

Wenn wir nun die Nachweisungen dieses Verhaltens in ... hatten, so ist klar, dass die eigentliche Ursache der Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen auf der Brown'schen Bewegung beruht, und dass alle Umstände, welche dieselbe verlangsamen, wie Zähigkeitszunahme, Temperaturabnahme, auch jene Schwankungsgeschwindigkeit herabsetzen müssen, wie dies tatsächlich von Svedberg bemerkt wurde.

Um nun zu quantitativen Beziehungen zu gelangen, wollen wir uns folgende Aufgabe stellen: das beobachtete Volumen v bilde einen Teil des relativ unendlich großen Volums V, so dass die gleichförmige Verteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen [Kolloid oder Farbstoffteilchen] die Anzahl ν auf v entfallen würde. Falls sich nun tatsächlich n Teilchen zur Zeit t = 0 in v aufhalten, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$ dass eine Zunahme um k stattfinde, dass also die Teilchenanzahl im Zeitpunkt t (n+k) betrage?

Die Beantwortung dieser Frage stützt sich auf zwei Tatsachen: 1) dass die Bewegungen der einzelnen Teilchen von einander unabhängig erfolgen, 2) dass für jedes derselben alle Lagen im Raume V gleich wahrscheinlich sind. Man hat dann zuerst die Wahrscheinlichkeit P zu bestimmen, dass ein einziges (irgend ein) [ursprünglich] in v befindliches Teilchen nach Ablauf der Zeit t sich außerhalb jenes Raumes befinde. Ist diese bekannt, so gehen wir weiter:

Wenn sich nicht nur ein einziges, sondern n Teilchen anfangs in v befinden, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass irgendwelche i derselben ausgetreten, die übrigen (n−i) aber in v verblieben seien:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \qquad \text{--- (9)}$$

Falls man aber die anfängliche Zahl n unbestimmt lässt und die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ der verschiedenen Zahlen n gemäß der Formel (6) berücksichtigt, erhält man als allgemeine Wahrscheinlichkeit des Austrittes von m Teilchen:

$$\overline{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n)\, A_m = e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^m}{m!} = E_m \qquad \text{--- (10)}$$

*) Vgl. II. Vortrag, 5. Abschn.

**) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 123, 2381, 1915; Phys. Zs. 16, 321, 1915.

Dieselbe Grösse muss nämlich auch die allgemeine Wahrscheinlichkeit E_m des Eintrittes von m Teilchen bestimmen, da im stationären Zustand der Austritt und Eintritt gleich berechtigte Ereignisse sind.

Damit sind die Faktoren gegeben, aus denen sich die gesuchte Grösse $W_n(+k)$ zusammensetzt. Denn eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n auf (n+k) kann entweder dadurch zustande kommen, dass gar kein Teilchen austritt und gleichzeitig k neue eintreten

oder dass 1 " " " k+1 " "

oder dass 2 " " " k+2 " " u.s.w.

Somit ist mit Berücksichtigung aller Kombinationen:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i \, E_{i+k} = e^{-\nu P}\sum_{m=0}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \quad \text{----- (11)}$$

und in analoger Weise ist die Wahrscheinlichkeit für eine Verminderung der ursprünglichen Anzahl n um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P}\sum_{m=k}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \quad \text{----- (12)}$$

Aus diesen komplizierten Formeln lassen sich mittels verwickelter Summationen merkwürdigerweise recht einfache Resultate für die durchschnittliche ~~Betrag der~~ Änderung der Teilchenzahl ableiten, welche in der Zeit t eintritt, wenn die Anfangszahl n beträgt:

$$\overline{\Delta_n} = \overline{k} = (\nu - n)P \quad \text{---. (13)}$$

sowie für das allgemeine Änderungsquadrat bei unbestimmter Anfangszahl:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{k^2} = 2\nu P \quad \text{---. (14)}$$

Um die Bedeutung dieser Formeln zu würdigen, müssen wir noch zur Berechnung des Ausdruckes P zurückkehren, welcher dem vorher Gesagten zufolge die Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass ein anfangs irgendwo innerhalb des Volums v befindliches Teilchen sich nach Ablauf des Intervalles t ausserhalb v befinde. Man erhält somit P durch einfache Anwendung der Formel (1) für die voneinander unabhängigen Verschiebungen in XYZ, welche infolge der Brown'schen Bewegung eintreten:

$$P = \frac{1}{v}\frac{1}{[2\sqrt{\pi D t}]^3}\int dv\int e^{-\frac{(x-X)^2+(y-Y)^2+(z-Z)^2}{4Dt}}dV = \frac{1}{v[2\sqrt{\pi D t}]^3}\iint e^{-\frac{r^2}{4Dt}}dv\,dV \quad \text{--- (15)}$$

worin r den Abstand eines Punktes innerhalb v von einem Punkte des äusseren Raumes (V−v) bedeutet, und die erste Integration über den inneren, die zweite über den äusseren Raum zu erstrecken ist.

Ich habe die Rechnung für zwei Spezialfälle ausgeführt, nämlich den von Svedberg verwirklichten Fall, wo es sich um eine von kräftigem Licht durchstrahlte, dünne, planparallele

Durch diese Sätze nun vermittelt auch die allgemeine Wahrscheinlichkeit E_n, die Sichtbarkeit von n Teilchen bestimmen, da in stationärem Zustand ebensoviel austritt und eintritt gleich [illegible] Vorgänge sind.

Damit sind die Formeln gegeben, um daraus auch die gesuchte Zahl $W_n(+k)$ herzuleiten. Denn eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n auf (n+k) kann entweder dadurch entstehen, dass zu keine Teilchen austritt und gleichzeitig k neue eintreten

oder dass 1 " " " k+1 "

oder dass 2 " " " k+2 " u.s.w.

Somit ist mit Berücksichtigung aller Kombinationen:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k} = e^{-\nu P}\sum_{m=0}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \quad \text{---} \quad (11)$$

und in analoger Weise ist die Wahrscheinlichkeit für eine Verminderung der ursprünglichen Anzahl um k Teilchen:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P}\sum_{m=k}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \quad \text{---} \quad (12)$$

Aus diesen komplizierten Formeln kann man mittels verschiedener Summationen [illegible] ziemlich einfache Resultate für die durchschnittliche ~~Anzahl der~~ Änderung der Teilchenzahl ableiten, welche in der Zeit t eintritt, wenn die Anfangszahl n beträgt:

$$\overline{\Delta_n} = \overline{k} = (\nu - n)P \quad \text{---} \quad (13)$$

sowie für das allgemeine Änderungsquadrat bei unbestimmter Anfangszahl:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{k^2} = 2\nu P \quad \text{---} \quad (14)$$

Um die Bedeutung dieser Formeln zu würdigen, müssen wir uns noch zur Berechnung der Konstanten P zuwenden, welche den Bruchteil angibt, die Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass ein anfangs irgendwo innerhalb des Volumens v befindliches Teilchen sich nach Ablauf der Zeitdauer t ausserhalb v befindet. Man erhält somit P durch einfache Anwendung der Formel (1) für die von mir an der [illegible] Veröffentlichungen in XVI ... welche infolge der Brown'schen Bewegung eintreten:

$$P = \frac{1}{[2\sqrt{\pi D t}]^3}\int_v dv\int e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}{4Dt}} dT' = \frac{1}{v[2\sqrt{\pi D t}]^3}\int_v\int e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dv\, dT' \quad \text{---} \quad (15)$$

wobei [illegible] den Abstand eines Punktes innerhalb v von einem Punkte des äusseren Raumes $T-v$ bedeutet und die erste Integration über den Raum, die zweite über den äusseren Raum zu erstrecken ist.

Ich habe die Rechnung für zwei Spezialfälle angeführt, nämlich den von Svedberg untersuchten Fall, so es sich um ein von [illegible] Teil durch [illegible] dünne [illegible]

Schichte innerhalb eines grösseren Flüssigkeitsvolums handelte*), sowie eine später von Westgren verwendete Anordnung, wo die Verhältnisse in einer zylindrischen Scheibe innerhalb zweier fester Deckgläser beobachtet werden.

*) Dieselbe Formel gilt für eine experimentell geeignetere Anordnung, welche Westgren (Arkiv f. mat. Svensk. Vet. Ak. ~~11~~ 11 № 14, 1916) benützt hat, wo ein Streifen eines zwischen Deckgläsern eingeschlossenen Präparates beobachtet wird.
Eine Reihenentwicklung der betreffenden Formeln: (Koll. Z. S. 18, 48, 1916. (M. v. Smoluchowski)

Im ersteren Fall gilt die Formel:

$$P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\beta}^{\infty} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \left[1 - e^{-\beta^2}\right] \qquad \text{———(16)}$$

wo β ein mit der Dicke der Schichte h zusammenhängender Ausdruck ist: $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$.

Für den Fall eines zylindrischen Volums lässt sich P durch die Zylinderfunktionen mit imaginärem Argument: $I_n(t) = i^{-n} J_n(it)$ ausdrücken, und zwar gilt:

$$P = e^{-2\alpha} \left[I_0(2\alpha) + I_1(2\alpha) \right] \qquad \text{————(17)}$$

wenn α eine vom Zylinderradius $\underline{a}$ abhängige Grösse: $\alpha = \frac{a^2}{4Dt}$ bedeutet.

Mehr als die Ausrechnung von P interessiert uns aber jetzt dessen eigentliche Bedeutung. Wenn man sich nämlich die Definitionsformel (15) vergegenwärtigt, sieht man ~~sofort~~, dass es sich auffassen lässt**) als derjenige Bruchteil einer anfänglich den Raum v gleichmässig erfüllenden Substanz, welcher in der Zeit t über dessen Grenzflächen hinausdiffundieren würde, falls der äussere Raum anfangs von jener Substanz völlig leer wäre.

Nun zur Formel (13) zurückkehrend, ~~[illegible]~~ überzeugen wir uns, dass somit die durchschnittliche Änderung der Teilchenzahl im Raume v in vollständiger Übereinstimmung mit der üblichen makroskopischen Diffusionstheorie erfolgt, welche eben jene Formeln (13) (15) liefern ergeben müssten. Das ist ein Resultat, auf welches wir uns später noch berufen werden.

Dagegen stellt die in gewissem Sinne zur ~~[illegible]~~ Formel (5) analoge, Formel (14) gerade die Divergenz zwischen dem wirklichen molekularen Verhalten und der makroskopischen, mit Durchschnittswerten operierenden Betrachtungsweise in klares Licht. Ihr zufolge hängt also das durchschnittliche Quadrat der im Zeitraume t eintretenden Änderung der Teilchenzahl, welches man als allgemeines Mass der Veränderlichkeit derselben betrachten kann, von zwei Faktoren ab, der normalmässig auf das betreffende Volum entfallenden Teilchenzahl ν und dem Diffusionsfaktor P, welcher ausser von der Gestalt und Grösse des Raumes v, vom Diffusionskoeffizienten D, insbesondere auch von der Länge des Zeitintervalles t zwischen zwei sukzessiven Beobachtungen abhängt.

Im Grenzfall äusserst langer Zeitintervalle wird P gleich Eins, also $\lim_{\infty} \overline{\Delta^2} = 2\nu$, was auch von vornherein zu erwarten ist, da die Zustände innerhalb langer Zeiträume voneinander unabhängig werden, also einfach nach Massgabe des Zufallsgesetzes (6) berechnet werden können; für die Differenz je zweier aufeinanderfolgender Zahlen n_1, n_2 gilt nämlich infolgedessen:

**) Vergl. z. B. Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen, II § 50 (10).

Für die innerhalb eines gewissen Flüssigkeitsvolumens handelt *) sowie eine später von Svedberg verwendete Anordnung, wo die Teilchenzahl in einem [illegible] Gesichtsfeld beobachtet wurde.

*) Dieselbe Formel gilt für eine [illegible] gestaltete Anordnung, welche Westgren (Arkiv f. Mat. Astr. Fysik Bd. 11 Nr 14 (1916)) benützt hat, wo ein Streifen eines [illegible] Gesichtsfeldes beobachtet wird. Eine kritische Untersuchung der [illegible] Formeln: [illegible] 1916.

Im ersteren Fall gilt die Formel:

$$P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\beta}^{\infty} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1 - e^{-\beta^2}\right] \quad \text{---- (16)}$$

wo β mit der Breite des Gesichtsfeldes h [illegible] zusammenhängt: $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$.

Für den Fall eines kugelförmigen Volumens lässt sich P durch die Besselschen Funktionen mit imaginärem Argument: $I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$ ausdrücken, und zwar gilt:

$$P = e^{-2\alpha}\left[I_0(2\alpha) + I_1(2\alpha)\right] \quad \text{---- (17)}$$

wenn α eine [illegible] Größe: $\alpha = \frac{a^2}{4Dt}$ bedeutet.

[illegible]

[illegible]

$(n_1-n_2)^2 = (n_1-\nu)^2 + (n_2-\nu)^2 - 2(n_1-\nu)(n_2-\nu)$

und durch Mittelbildung ergibt sich ~~das~~ jenes Resultat:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(n_1-n_2)^2} = \overline{(n_1-\nu)^2} + \overline{(n_2-\nu)^2} = 2\nu$$

Im Allgemeinen besteht jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeitsnachwirkung des vorhergegangenen Zustands, d.h. es ist wahrscheinlich, dass die nachfolgende Zahl von der vorhergehenden weniger verschieden sein wird als der Mittelwert ν, und zwar wird der Unterschied desto geringer, je kürzer das betreffende Zeitintervall ist. Im Grenzfall unendlich kurzer Zeitintervalle t wird natürlich auch das Veränderlichkeitsmass $\overline{\Delta^2}$ gleich Null.

Um nun unsere Gleichungen (13) (14) an ~~der~~ von Svedberg angegebenen Zahlenreihe zu prüfen, ~~[Habe ich eine Statistik der Häufigkeit der Zweier-Zahlengruppen (n, m) entworfen, in welche sich jene Zahlenreihe]~~ kann man aus derselben den durchschnittlichen Quadratwert $\overline{\Delta^2}$ der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen ermitteln: $\overline{\Delta^2} = 2{\cdot}25$, was laut Gleichung (14) mit Rücksicht auf die Normalzahl $\nu = 1{\cdot}55$ einen Wert $P = 0{\cdot}726$ erfordert. Untersucht man andererseits, von was für Zahlen m jedesmal eine gewisse Zahl n gefolgt wird, so kann man die durchschnittliche Änderung $\overline{m-n} = \Delta_n$ erhalten, welche nach einer vorgegebenen Zahl n eintritt. Verglichen mit den theoretischen Werten der Formel (13) gibt dies folgendes Bild:

$n =$	0	1	2	3	4	5
$\overline{\Delta}_n$ gef	+1·03	+0·45	−0·26	−1·18	−1·69	−2·80
$\overline{\Delta}_n$ ber	+1·12	+0·40	−0·33	−1·05	−1·78	−2·50

Wir sehen also, wie die scheinbar ganz regellose Svedberg'sche Zahlenreihe (1.) doch bei entsprechender Mittelbildung das ausgleichende Walten der Diffusion klar zum Ausdrucke bringt und zeigt, dass die durchschnittlichen Konzentrationsänderungen ganz in Übereinstimmung mit der klassischen Diffusionstheorie ~~erfolgen~~ vor sich gehen, selbst wenn sich die unregelmässigen molekularen Schwankungen darüber in weit überragender Weise superponieren.

Auch lässt sich der experimentelle P-Wert mit dem theoretischen (16) vergleichen, wenn die Dimensionen des beobachteten Raumes und der Teilchen genau bekannt sind, da sich dann D mit Hilfe der (später zu besprechenden) Formel: $D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$ berechnen lässt. ~~Bei Svedberg~~ Im obigen Falle ergab dies den theoretischen Wert $P = 0{\cdot}86$, doch ist die weniger gute Übereinstimmung zweifellos auf die Ungenauigkeit jener Bestimmungsstücke (insbesondere der Schichtdicke h) zurückzuführen, ~~welche~~ deren Messung in jenen Versuchen keine spezielle Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Dagegen hat Westgren unlängst mittels einer ganzen Reihe sehr präziser, speziell ad hoc ausgeführter Messungen*) eine weitgehende Bestätigung der Formeln (14, 16) erbracht (und zwar unter Variation von h, ν und t). Die betreffenden P-Werte stimmten in 30 Messungsreihen (durchschnittlich) mit den theoretischen bis auf ±4 Prozent überein.

*) A. Westgren, Arkiv. f. mat. astr. fys. Svensk. Akad. 11 № 14 (1916). Diese Bemerkung sowie die (nachstehenden zwei Tabellen, sind bei der Niederschrift des Vortrages eingeschaltet worden, während in letzterem die aus Svedberg's Messungen berechneten Tabellen (loc. cit. S. ...) vorgeführt wurden

$$(m_1 - m_2)^2 = (m_1 - \nu)^2 + (m_2 - \nu)^2 - 2(m_1 - \nu)(m_2 - \nu)$$

und durch Mittelbildung ergibt sich [illegible]:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(m_1 - m_2)^2} = \overline{(m_1 - \nu)^2} + \overline{(m_2 - \nu)^2} = 2\nu$$

Im Allgemeinen besteht jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeitsnachwirkung [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] Zahl von der vorhergehenden [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] und zwar wird der [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] ist. Im [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] Wahrscheinlichkeit [illegible] $\overline{\Delta^2}$ gleich [illegible].

Wir wenden unsere Rechnungen (13)(14) an die von Svedberg angegebenen Zahlenreihen [illegible] ~~[illegible]~~ kann man an denselben die durchschnittlichen Quadrate $\overline{\Delta^2}$ der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen ermitteln: $\overline{\Delta^2} = 2.25$, was nach Gleichung (14) mit Rücksicht auf die Mittelzahl $\nu = 1.55$ einen Wert $P = 0.726$ ergibt. Untersucht man andererseits, wie oft die Zahlen [illegible] eine gewisse Zahl n gefolgt wird, so kann man die durchschnittliche Änderung $\overline{m - n} = \Delta_n$ ableiten, welche nach einer vorgegebenen Zahl n eintritt. Vergleichen mit den theoretischen Werten der Formel (13) gibt dies folgendes Bild:

n	0	1	2	3	4	5
$\overline{\Delta_n}$ geb.	+1.03	+0.45	−0.26	−1.18	−1.69	−2.90
$\overline{\Delta_n}$ ber.	+1.12	+0.40	−0.33	−1.05	−1.78	−2.50

Wir sehen also, [illegible] Svedberg [illegible] Zahlenreihe (9.) dass die entsprechende Mittelbildung [illegible] [illegible] Werte der Differenzen [illegible].

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] (16) [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] D [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] $P = 0.96$, [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] Westgren [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]*) [illegible] [illegible] Formeln (14, 16) [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] 30 [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible].

*) A. Westgren, Arkiv f. mat. astr. o. fys. Band 11 N:o 14 (1916). [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

Übrigens habe ich die experimentelle Kontrolle der ganzen Theorie noch in weiteren Einzelheiten durchgeführt, indem ich eine Statistik der Gruppen (n,m) je zweier aufeinanderfolgender Zahlen entwarf, in welche sich die Svedberg'sche Zahlenreihe zerlegen lässt, und dieselbe mit den theoretischen Häufigkeitswerten $H(n,m)$ verglich, welche sich mit Hilfe des oben bestimmten P aus (6) und (11,12) berechnen lassen:

$$H(n,m) = W(n)\,W_n(m-n) \qquad \text{--- (18)}$$

Es ergab dies eine recht befriedigende Übereinstimmung; dasselbe gilt von einer analogen, ~~[illegible]~~ aus Westgren's Messungen ~~angeführten~~ stammenden Statistik, welche die betreffenden Gesetzmäßigkeiten vielleicht noch besser zum Ausdruck bringt und daher hier angeführt werden möge; dabei gibt die Tabelle I die gefundenen, Tabelle II die berechneten Häufigkeitszahlen an:

Tabelle I.

m	0	1	2	3	4	5	6	7
n = 0	210	126	35	7	0	1		
1	134	281	117	29	1	1		
2	27	138	108	63	16	3		
3	10	20	76	38	24	6	0	
4	2	2	14	22	13	11	3	
5		0	2	10	10	1	2	2
6				1	1	3		
7						2		

Tabelle II.

m =	0	1	2	3	4	5	6	7
n = 0	221	119	32	6	1			
1	119	262	122	31	5	1		
2	32	122	149	63	15	3		
3	6	31	63	56	22	5	1	
4	1	5	15	22	15	6	2	
5		1	3	5	6	3	1	0
6				1	2	1		
7						0		

Die Bedeutung dieser Rechnungen liegt nun einerseits darin, dass sie den Zusammenhang zwischen Brown'scher Bewegung, Diffusion und den Konzentrationsschwankungen klarlegen. Man ~~[illegible]~~ kann demzufolge aus ~~Beobachtungen, welche~~ einer nach der Svedberg'schen Methode gewonnenen Statistik der Teilchenzahlen den Diffusionsfaktor P und daraus den Diffusionskoeffizienten D bestimmen, welcher gleichzeitig für die Brown'sche Bewegung maßgebend ist, und das ist wohl eine weit einfachere ~~und~~ Methode als die unmittelbare Beobachtung der Brown'schen Bewegung der einzelnen Teilchen.

Wichtiger scheint mir aber der Umstand, dass dies das erste Beispiel einer Erscheinung ist, an welcher sich der Übergang zwischen dem makroskopisch irreversiblen Stadium und den mikroskopischen Schwankungserscheinungen ~~[illegible]~~ sowohl theoretisch wie experimentell in allen Details verfolgen lässt. Ich hatte zwar vor drei Jahren ein anderes Beispiel dieser Art angegeben, nämlich die Brown'sche Bewegung eines // Teilchens, das von einer elastischen Kraft beeinflusst wird, aber jenes hatte einstweilen nur eine ideelle Bedeutung, da diesbezügliche Versuche noch nicht vorliegen, während es sich hier gerade um die als Typus eines irreversiblen Vorganges geltende Diffusion und um direkt ausführbare (und ausgeführte) Beobachtungen handelt.

Übrigens kann ich die experimentelle Prüfung [illegible] noch in weiteren Einzelheiten durchgeführt, [illegible] die Statistik der Gruppen (n, m) [illegible] ausgezählt [illegible] Zahlen [illegible] in welcher sich die Verteilung der Teilchenzahlen [illegible] mit den theoretischen Häufigkeiten [illegible] vergleicht, welche sich nach [illegible] der oben [illegible] aus (6) und (12) berechnen lassen:

$$W(n, m) = W(n)\, W_1(m-n) \qquad (18)$$

Es ergab dies eine recht befriedigende Übereinstimmung; [illegible] einer analogen [illegible] Gruppen [illegible] stammenden Statistik, welche die betreffenden Schwankungen [illegible] und deren [illegible] ergibt [illegible]. So gibt die Tabelle I die [illegible], Tabelle II die berechneten Häufigkeitszahlen an:

I.

n \ m	0	1	2	3	4	5	6	7
n = 0	240	126	35	4	0	1		
1	134	188	117	29	1	1		
2	22	138	148	63	16	3		
3	10	20	76	35	24	6	0	
4	2	9	24	22	13	11	3	
5		0	2	10	10	1	2	2
6				4	4	3		
7						2		

II.

n \ m =	0	1	2	3	4	5	6	7
n = 0	224	149	72	6	4			
1	149	202	122	34	5	1		
2	32	122	149	63	15	3		
3	0	34	63	56	22	5	1	
4	1	5	15	22	15	6	2	
5		10	3	5	6	3	1	0
6				1	2	1		
7						0		

Die Bedeutung dieser Rechnungen liegt nun einerseits darin, dass sie den Zusammenhang zwischen Brown'scher Bewegung, Diffusion und den Concentrationsschwankungen klarlegen. [illegible] kann [illegible] aus [illegible] nach der Verteilung der Teilchen [illegible] Statistik der Teilchenzahlen den Diffusionscoefficienten D und daraus den Diffusionscoefficienten D bestimmen, welche [illegible] für die Brown'sche Bewegung maßgebend ist, und das ist [illegible] die unmittelbare Beobachtung der Brown'schen Bewegung der einzelnen Teilchen.

[illegible] aber [illegible] dass dies das erste Beispiel einer Berechnung ist, [illegible] der Vorgang zwischen den [illegible] und den [illegible] Schwankungserscheinungen [illegible] erfolgen lässt. Ich hatte [illegible] Beispiel [illegible] die Brown'sche Bewegung [illegible] Teilchen, das [illegible] ideelle Bedeutung, da [illegible] doch nur [illegible] eines [illegible] Diffusion

und [illegible]

(und anzufügen)

6. Umkehrbarkeit der Diffusion, ~~[illegible]~~ intermittierende Beobachtung.

Unsere Untersuchung gibt uns somit auch die Mittel an die Hand, die Frage nach der Umkehrbarkeit „irreversibler" Prozesse, oder was dasselbe ist, nach den Giltigkeitsgrenzen des II. Hauptsatzes, welche danach in allgemeinerer Form behandelt wird, wenigstens in diesem Spezialfalle ganz exakt zu lösen und teilweise auch experimentell zu kontrollieren.

Das Boltzmann'sche Grundprinzip der Erklärung der Irreversibilität, welches seinerzeit so heftig bekämpft, von Zermelo u. A. geradezu als widersinnig verworfen wurde, wird uns schon durch die Tabelle I, oder noch besser II, klar demonstriert. Wir sehen, dass im Laufe genügend langer Zeiten jeder Zahlenwechsel (n m) ebenso häufig vorkommt, wie der umgekehrte Zahlenwechsel (m n) — was auch aus den betreffenden Formeln nachzuweisen ist — in Übereinstimmung mit der seinerzeit von Loschmidt erhobenen Forderung der prinzipiellen Umkehrbarkeit aller molekularen Vorgänge.

Andererseits ist aber auch ersichtlich, dass nach einer ~~[illegible]~~ relativ großen Anfangszahl z.B. 5, 6, (7, oder) im nächsten Zeitintervall äusserst wahrscheinlich eine erheblich kleinere Zahl auftritt, dass also bei hoher Anfangskonzentration voraussichtlich ein Ausgleich durch Diffusion zu erwarten ist. Es entspricht das ganz der Boltzmann'schen Behauptung, dass die ~~[illegible]~~ negative Entropie-Kurve von jedem höhern Wert fast immer sofort nach abwärts gehe.*) Allerdings wird der abnormale Anfangszustand im Laufe der Zeit infolge der zufälligen Schwankungen wieder einmal erreicht werden, aber bei grösserer Abnormalität des Anfangszustands mag die Wiederkehrzeit so lang sein, dass die Wiederkehr ~~tatsächlich~~ praktisch nicht zu beobachten ~~sein~~ dürfte, so dass der Vorgang irreversibel zu sein scheint.

(Literatur: Siehe P. u. T. Ehrenfest, Enzyklop. d. math. Wiss. IV, 32.)

*) Wogegen Zermelo, scheinbar überzeugend, antwortete, dass eine Kurve nicht in jedem ihrer Punkte ein Maximum haben könne, außer sie ist eine Konstante. Wir kommen auf diesen Gegenstand noch anlässlich eines andern Beispiels zurück (II Vortrag, 6. Abschn.).

Um die Sache quantitativ näher zu untersuchen, wollen wir den Begriff der durchschnittlichen Wiederkehrzeit**) näher präzisieren. Fassen wir nämlich einen bestimmten Wert n der Teilchenzahl ins Auge, so kann es vorkommen, dass dieser Wert einmal auftritt und sofort von einem anderen Wert m gefolgt wird, oder die Zahl n kann zweimal (dreimal) hintereinander auftreten, dann einem m Platz machen u.s.w., wie dies die gebrochene Kurve a der Fig. (1) für n = 2 ~~illustriert~~ verdeutlicht.

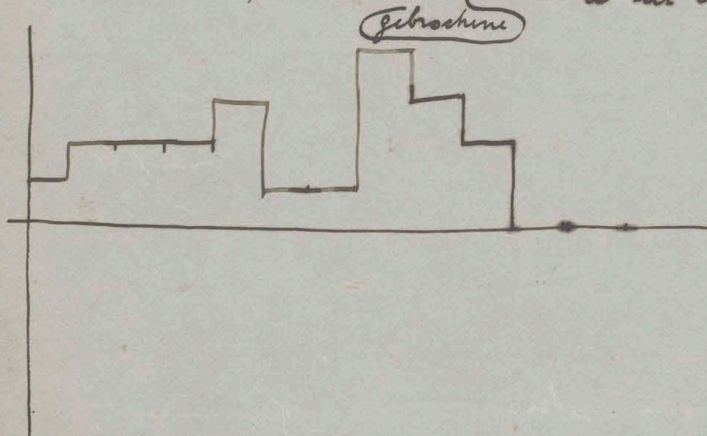


Fig. 1.

Bezeichnen wir mit N_k die Anzahl der Fälle des Auftretens der Zahl n, wo dieselbe ~~[illegible]~~ gerade k mal hintereinander erscheint und andererseits mit M_k die Anzahl der Fälle, welche durch Nichterscheinen der Zahl n in k hintereinander folgenden Intervallen τ charakterisiert sind. Dann lassen sich die Wahrscheinlichkeitswerte $W(n)$, $W_n(0)$ [vergl. Gleichung (11,12)], ~~[illegible]~~ zufolge

**) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 339, 1915.

6. Umkehrbarkeit der Diffusion [illegible]

Unsere Untersuchung [illegible] die Frage nach der Umkehrbarkeit [illegible] [illegible] in allgemeinerer Form [illegible] [illegible].

Das Smoluchowskische [illegible] der Irreversibilität [illegible] Formeln [illegible] Tabelle [illegible] [illegible].

[illegible]

[illegible] Smoluchowski'schen [illegible] *) [illegible]

[illegible] **) [illegible] Fig. 1 [illegible].

*) [illegible] Formeln [illegible] (II Vortrag, [illegible])

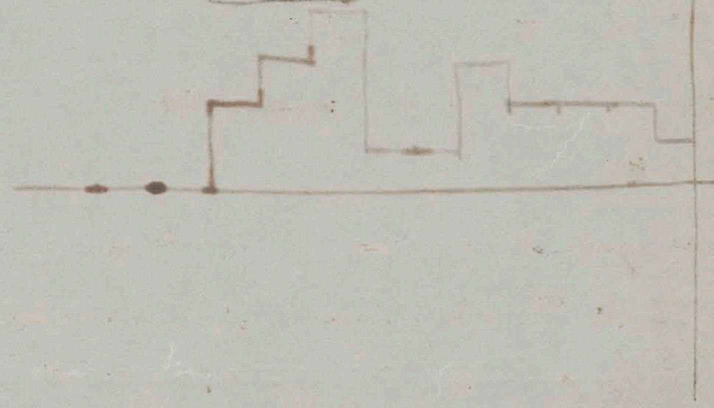


Fig. 1.

[illegible]

**) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 339, 1915.

ihrer Bedeutung als relative Häufigkeitswerte, ausdrücken als:

$$W(n) = \frac{\sum k N_k}{\sum k (N_k + M_k)} \qquad (19)$$

$$W_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} = 1 - \frac{\sum N_k}{\sum k N_k} \qquad (20)$$

Nun wollen wir als durchschnittliche Dauer T_n des n-Zustands den Durchschnittswert der Zeiten bezeichnen, während welcher der n-Zustand andauert:

$$T_n = \tau \frac{\sum k N_k}{\sum N_k} \qquad (21)$$

und als durchschnittliche Wiederkehrzeit die Zeitdauer, welche durchschnittlich vom Aufhören des n-Zustands bis zu dessen nächstem Wiedereintritt verfließt:

$$\Theta_n = \tau \frac{\sum k M_k}{\sum M_k} \qquad (22)$$

wobei τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Da nun in langen Zeiträumen, welche hier vorausgesetzt werden, jede Zahl ebenso häufig erscheinen wie verschwinden muss, gilt offenbar: $\sum N_k = \sum M_k$, und hiermit erhält man aus (20) für die durchschnittliche Dauer des n-Zustands:

$$T_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \qquad (23)$$

und mit Hilfe (19) für die durchschnittliche Wiederkehrzeit:

$$\Theta_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \, \frac{1 - W(n)}{W(n)} \qquad (24)$$

Eine Prüfung dieser Beziehungen an der Svedberg'schen Zahlenreihe gibt folgende Resultate*) (Zeitdauern als Bruchteile von Intervalllängen τ ausgedrückt):

n	T_1 gef	T_1 ber	Θ_1 gef	Θ_1 ber
0	1·67	1·47	6·08	5·54
1	1·50	1·55	3·13	3·16
2	1·37	1·38	4·11	4·05
3	1·25	1·23	7·85	8·07
4	1·23	1·12	18·6	20·9

Die Übereinstimmung ist im Allgemeinen befriedigend, insbesondere, daß zufällige Fehler hier, bei den größeren Zahlen, einen erheblichen Einfluss ausüben, und daß auch die Tatsache, dass nur eine begrenzte Zahlenreihe zur Verfügung steht, eine systematische, die gefundenen Θ vermindernde Fehlerquelle bildet.

An die Formel (24) lassen sich nun weitere interessante Folgerungen knüpfen. Handelt es sich um größere Zahlen n, so ist sowohl $W(n)$ wie auch $W_n(0)$ sehr klein, und es gilt angenähert:

$$\Theta_n = \frac{\tau}{W(n)} = \tau \frac{e^{\nu} n!}{\nu^n} \qquad (25)$$

*) Hierin sind einige Versehen der ursprünglich gegebenen Tabelle richtiggestellt.

eine Bedeutung als relative Häufigkeit und drücken sie als:

$$W(n) = \frac{\sum k N_k}{\sum k (N_k + M_k)} \qquad (19)$$

$$W_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} = 1 - \frac{\sum N_k}{\sum k N_k} \qquad (20)$$

Nun wollen wir als durchschnittliche Dauer T_n der n-Zustände die Zeitdauer bezeichnen, während welcher der n-Zustand andauert:

$$T_n = \tau \frac{\sum k N_k}{\sum N_k} \qquad (21)$$

und als durchschnittliche Wiederkehrzeit die Zeitdauer, welche durchschnittlich vom Aufhören des n-Zustandes bis zu dessen nächstem Wiedereintritt verfließt:

$$\Theta_n = \tau \frac{\sum k M_k}{\sum M_k} \qquad (22)$$

wobei τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Da man in langen Zeiträumen, welche hier vorausgesetzt werden, gleich oft [illegible] gilt offenbar: $\sum N_k = \sum M_k$ und damit erhält man aus (20) für die durchschnittliche Dauer des n-Zustandes:

$$T_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \qquad (23)$$

und für die durchschnittliche Wiederkehrzeit:

$$\Theta_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \cdot \frac{1 - W(n)}{W(n)} \qquad (24)$$

Eine Prüfung dieser Beziehungen an der [illegible] Zahlenreihe gibt folgende Resultate*) (Zeitdauern als Vielfaches der Intervalldauer τ angeschrieben):

n	T_n beob.	T_n ber.	Θ_n beob.	Θ_n ber.
0	[illegible]	1.47	6.08	[illegible]
1	[illegible]	1.55	[illegible]	[illegible]
2	[illegible]	1.38	[illegible]	[illegible]
3	1.25	1.23	[illegible]	[illegible]
4	1.23	1.12	[illegible]	[illegible]

Die Übereinstimmung ist im Allgemeinen befriedigend; im besonderen [illegible] daß [illegible] Zahlen kein [illegible] bei den größeren Zahlen einen merklichen [illegible] und daß auch die Abweichung, [illegible] eine [illegible] die größeren [illegible] Θ [illegible]

An die Formel (24) knüpfen sich nun weitere interessante Folgerungen. Handelt es sich um große Zahlen n, so ist sowohl $W(n)$ wie auch $W_n(0)$ sehr klein, und es gilt angenähert:

$$\Theta_n = \frac{\tau}{W(n)} = \tau \frac{e^{\nu} n!}{\nu^n} \qquad (25)$$

*) Hierin sind einige Fehler der ursprünglich gegebenen Tabelle richtiggestellt.

Ein Zahlenbeispiel möge zeigen, wie außerordentlich rasch diese Größe anwächst, falls n zunimmt. Für die größte von Svedberg einmal beobachtete Zahl 7 würde eine Wiederkehrzeit von 1105 Intervalllängen = 27 Minuten folgen, während beispielsweise für die Zahl n=17 die Zeit $\Theta = 10^{13}\tau =$ 500.000 Jahre benötigt. Wäre also Svedberg von einem solchen — auf irgend eine Weise künstlich hergestellten — Konzentrationsverhältnis als Anfangszustand ausgegangen, so hätte er gewiss nie die automatische Wiederkehr desselben beobachten können.

7. Umkehr der Diffusion bei kontinuierlicher Beobachtung.

Nun erfordert ein Umstand noch eine weitere Untersuchung. Unsere Formeln gelten nämlich nur unter Voraussetzung einer intermittierenden Beobachtung, in gleich langen Zeitintervallen. Wie wäre die ganze Schlussweise abzuändern, wenn es sich uns um eine kontinuierliche Beobachtung handeln würde?

Der naheliegende Gedanke, in unseren Formeln (23, 24) zur Grenze $\lim \tau = 0$ überzugehen, scheint auf den ersten Blick sowohl für die Dauer, wie für die Wiederkehrzeit den Wert $\lim \Theta = \lim T = 0$ zu geben, da für genügend kurze Zeiten

$$\lim W_n(0) = 1-(n+\nu)P \qquad ---(26)$$

gilt und P gemäß (16) die Form annimmt:

$$\lim P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \qquad ---(27)$$

Offenbar hängt dies damit zusammen, dass die Brown'sche Bewegung im Sinne unserer Formel (5) in einer solchen Weise erfolgt, als ob ein unendlich verwickelter Zickzackweg mit unendlich großer Geschwindigkeit zurückgelegt würde. Der Grenzwert der mittleren Verschiebungsgeschwindigkeit $\frac{\sqrt{\overline{(x-x_0)^2}}}{t} = \sqrt{\frac{2D}{t}}$ konvergiert ja offenbar für $t=0$ gegen ∞. Also würde jedesmal, wenn ein Teilchen die Grenzflächen des beobachteten Raumes durchstößt, eigentlich ein unendlich häufiges Hin- und Herschwanken der Teilchenzahl erfolgen, und die Kurve (a) Fig. (1) wäre eigentlich zu ersetzen durch eine Zickzacklinie von der Art, wie dies die Kurve (b) andeutet. Da die Anzahl der Zahlenwechsel unendlich groß wäre, dagegen die Zeitstrecke endlich, würde natürlich für Θ ein Durchschnittswert Null resultieren.

Hiemit stoßen wir aber gerade auf eine Lücke aller unserer bisherigen Betrachtungen. Die Brown'sche Bewegungsformel (1) ist nämlich, ihrer Ableitung gemäß, nur für Zeiten gültig, welche erheblich länger sind als die mittlere Dauer der annähernd geradlinigen Bewegung der Teilchen. Diese Bedingung lässt sich dadurch präzisieren, dass der soeben berechnete Wert der Verschiebungsgeschwindigkeit endlich bleiben und zwar der Größe der Molekulargeschwindigkeit C des Teilchens entsprechen muss*), also sind Zeiten vorausgesetzt:

*) Der Faktor $\sqrt{3}$ rührt von der Zusammensetzung der drei Komponenten in XV 2 her

Ein Zahlenbeispiel möge zeigen, wie außerordentlich rasch diese Zeit anwächst, falls n zunimmt. Für die (von Svedberg) größte einmal beobachtete Zahl 7 wird eine Wahrscheinlichkeit von 1/105 Intervalllängen = 12 Minuten folgen, während für die Zahl n = 17 die Zeit $\Theta = 10^{13}\tau = 500.000$ Jahre beträgt. Wäre also Svedberg von einem solchen — auf irgend eine Weise künstlich hergestellten — Konzentrationsverhältnis als Anfangszustand ausgegangen, so hätte er gewiß nie die entsprechende Wiederkehr desselben beobachten können.

7. Umkehrbarkeit der Diffusion bei kontinuierlicher Beobachtung.

Nun erfordert ein Umstand noch eine weitere Untersuchung. Unsere Formeln gelten nämlich nur unter Voraussetzung einer intermittierenden Beobachtung in gleich langen Zeitintervallen. Wie wäre die ganze Erscheinung abzuändern, wenn es sich um eine kontinuierliche Beobachtung handeln würde?

Der naheliegende Gedanke in unseren Formeln (23, 24) zur Grenze $\lim \tau = 0$ überzugehen, scheitert auf den ersten Blick, da dies für die Dauer wie für die Wahrscheinlichkeit den Wert $\lim \Theta = \lim T = 0$ zu geben scheint, da für genügend kurze Zeiten

$$\lim W_n(0) = 1-(\nu+n)\beta \qquad (26)$$

gilt und β gemäß (10) die Form annimmt:

$$\lim \beta = \frac{\lambda}{\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \qquad (27)$$

Offenbar hängt dies damit zusammen, daß die Brown'sche Bewegung im Sinne unserer Formel (5) in einer solchen Weise erfolgt, als ob ein unendlich verschlungener Zickzackweg mit unendlich großer Geschwindigkeit zurückgelegt würde. Der Ausdruck der mittleren Verschiebungsgeschwindigkeit $\sqrt{\frac{\overline{(x-x_0)^2}}{t}} = \sqrt{\frac{2D}{t}}$ konvergiert ja nämlich für $t=0$ gegen ∞. Also wird jedesmal, wenn ein Teilchen die Grenzflächen des beobachteten Raumes durchsetzt, eigentlich ein unendlich häufiges Hin- und Herwandern des Teilchens stattfinden; die Kurve (a) Fig. 1 wäre eigentlich zu ersetzen durch eine Zickzacklinie von der Art, wie etwa die Kurve (b) andeutet. Da die Anzahl der Zacken unendlich groß wäre, dagegen die Zeitstrecke endlich, würde natürlich für Θ ein Durchschnittswert 0 folgen müssen.

Damit stoßen wir aber gerade auf eine Lücke aller unserer bisherigen Betrachtungen. Die Brown'sche Bewegungsformel (1) ist nämlich ihrer Ableitung gemäß nur für Zeiten gültig, welche erheblich länger sind als die mittlere Dauer der annähernd geradlinigen Bewegung der Teilchen. Diese Bedingung läßt sich dadurch präzisieren, daß wir unsere berechnete Zeit der Verschiebungsgeschwindigkeit endlich bleiben muß, während der Zeit die Molekular-geschwindigkeit c der Teilchen entsprechen muß, also die Zeiten vorausgesetzt*)

*) Der Faktor 3 rührt von der Zusammensetzung der drei Komponenten in XYZ her

$$t \gg \frac{6D}{C^2} \qquad \text{-------- (28)}$$

Ebenso verliert natürlich die übliche Diffusionstheorie ihre Geltung, falls es sich um Vorgänge handelt, welche in Zeiträumen von jener Größenordnung merklich variabel sind. Für wesentlich kürzere Zeiten sind im Gegenteil alle Teilchenbewegungen als ungefähr geradlinig und mit der Geschwindigkeit C erfolgend zu betrachten, welche sich aus der Masse des Teilchens M mittels der bekannten Relation berechnen lässt:

$$C = \sqrt{\frac{3HT}{NM}} \qquad \text{--- (29)}$$

Dementsprechend ist die Größe P für sehr kurze Zeiten zu bestimmen, indem man den bekannten Ausdruck der Gastheorie heranzieht, welcher die Anzahl von Stößen angibt, die in der Zeit t von einem Gase gegen die Flächeneinheit einer Wand ausgeübt werden, welches N Moleküle pro Volumeinheit enthält: $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}\, t$. Da nun P die Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass ein anfangs irgendwo in v befindliches Teilchen in der Zeit t über die Grenzfläche trete, ist es offenbar (zahlenmäßig) gleich der Anzahl Stöße, welche jenes durchschnittlich in der sehr kurzen Zeit t ausüben würde, also gilt, da $N = \frac{1}{v}$ ist, mit Rücksicht auf die Größe der Grenzfläche F:

$$\lim_{t=0} P = \frac{F}{v}\,\frac{Ct}{\sqrt{6\pi}}$$

Wird nun dieser Ausdruck in unsere Formel (24, 26) eingesetzt, so erhält man sowohl für die durchschnittliche Dauer, wie auch für die Wiederkehrzeit, auch bei kontinuierlicher Beobachtung endliche Grenzwerte:

$$T = \frac{v}{F}\,\frac{\sqrt{6\pi}}{C(n+\nu)}\,; \qquad \Theta = T\,\frac{1-W(n)}{W(n)}\,; \qquad \text{(30)}$$

Danach berechnet man die Wiederkehrzeit der Zahl 17 bei kontinuierlicher Beobachtung zu $\Theta = 161$ Tagen; aber dabei wäre die durchschnittliche Dauer einer solchen Wiederkehr nur $T = 9 \cdot 10^{-7}$ Sek., also hätte ein experimentierender Physiker gewiss keine Gelegenheit, sich von der Reversibilität solcher Zustände zu überzeugen.

Noch viel auffälliger tritt die Grenze, welche die molekularen Schwankungserscheinungen von dem Bereich der scheinbaren Irreversibilität trennt, in dem Falle hervor, wenn die Teilchenzahlen n, ν genügend groß sind. Dann lässt sich die Größe $W(n)$ in der bekannten Weise approximieren, und man erhält für die Wiederkehrzeit einer gewissen Verdichtung $\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$:

$$\Theta = \frac{v\pi}{FC}\sqrt{\frac{3}{\nu}}\; e^{\frac{\nu\delta^2}{2}} \qquad \text{--- (31)}$$

Auf Grund dieser Formeln habe ich eine exakte Lösung eines schon öfters (u. A. auch von Boltzmann) aufgeworfenen Problems zu geben versucht, welches ich bereits früher in etwas anderer, mehr approximativer Weise behandelt hatte,*) betreffend die Möglichkeit einer automatischen Entmischung der Luft in ihre Bestandteile. Wenn man die

*) a. a. O. (Vorträge ü. kinetische Theorie d. Mat. u. Elektr.)

in einer Kugelfläche vom Radius a enthaltene Luftmenge in Betracht zieht und die Zeit Θ berechnet, wann der Sauerstoff eine um 1% höhere Konzentration annimmt, als die normale, so erhält man folgendes Bild:

$a =$	1	5.10^{-5}	3.10^{-5}	$2{\cdot}5.10^{-5}$	1.10^{-5} cm
$\Theta =$	$10^{(10^{14})}$	10^{68}	10^{6}	1	10^{-11} Sek.

Für Volumina, welche mit bloßem Auge beobachtbar sind, resultieren also für eine Konzentrations-Schwankung $\delta = 1/100$ derart kolossale Wiederkehrzeiten, dass man die Diffusion für praktisch irreversibel halten muss, während andererseits in den an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit stehenden Räumen die Konzentrationsschwankungen so groß sind und so rasch erfolgen, dass da von einer Irreversibilität keine Rede sein kann. Der Begriff der Diffusion in der üblichen Bedeutung des Wortes verliert da seine Anwendbarkeit — da doch niemand in der Svedberg'schen Zahlenreihe eine Illustration der Diffusion erkennen würde, obwohl auch hier der durchschnittliche Betrag der Konzentrationsänderung von einem gegebenen Zustand aus, vollständig in Übereinstimmung mit den Regeln derselben erfolgt.

Hiermit sind wir wenigstens im Bereich dieser Erscheinungen zu einer vollständigen Aufklärung der ehemals für unüberbrückbar angesehenen Widersprüche zwischen der auf den Irreversibilitätsbegriff gestützten Thermodynamik und der Molekularkinetik gelangt. Wir sehen, in welchen Punkten die klassische Diffusionstheorie durch die Theorie der Brown'schen Bewegungen und der Konzentrations-Schwankungen zu ergänzen ist, und wie durch letztere die in der Physik mikroskopischen so auffallend hervortretenden Divergenzen zwischen dem — teilweise indeterministischen — Verhalten eines individuellen Systems und dem durchschnittlichen Verhalten einer Schar gleichartiger Systeme ins rechte Licht gesetzt werden.

8. Verallgemeinerungen.

Es wäre recht verlockend, diese Betrachtungen auch auf andere, als irreversibel geltenden Erscheinungen zu verallgemeinern. Beispielsweise lässt sich die Formel für das Veränderlichkeitsquadrat (14) auch in der Form schreiben:

$$\Delta^2 = 2\,\overline{\varepsilon^2}\,P \quad \text{.....(32)}$$

wenn man berücksichtigt, dass $\nu = \overline{\varepsilon^2}$ laut (9) gleich dem durchschnittlichen Schwankungsquadrate der Größe n ist. Nun aber liegt es nahe, diese Überlegung auf die Wärmeleitung zu übertragen. Aus einem allgemeinen Theorem der statistischen Mechanik kann man (nach Gibbs, Einstein, De Haas-Lorentz u. A.) schließen, dass ein Körper von der Wärmekapazität c, der sich in Wärmegleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, Energieschwankungen im durchschnittlichen Betrage von $\overline{\varepsilon^2} = \frac{cHT^2}{N}$ erfährt. Für die Schwankungsgeschwindigkeit derselben dürfte somit obige Gleichung (32) gelten, wenn man einfach letzteren Ausdruck einführt und in (15) den

Diffusionskoeffizienten D durch den Wärmeleitungskoeffizienten k ersetzt.*)

Ebenso könnte man ganz allgemein den Begriff der Wiederkehrzeit zur Definition der Giltigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffs benützen, indem man sagt: Irreversibel {Reversibel} erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand eine im Vergleich zur Beobachtungsdauer {lange / kurze} Wiederkehrzeit besitzt. Für praktische Rechnungen ~~entspringt daraus~~ bringt dies natürlich keinen besonderen Nutzen, da man die Wiederkehrzeit nicht allgemein und einfach zu berechnen versteht, aber vielleicht ist auch die rein begriffliche Klarstellung dieser Verhältnisse von gewissem Wert.

*) Jene Beziehung (32) gilt auch in dem später zu besprechenden Specialfalle (eines Systems, welches Molekularschwankungen unter Einfluss einer elastischen Kraft ausführt) (daher vermutlich auch in anderen dissipativen Systemen, soweit Zustände in der Nähe des Gleichgewichtszustands betrachtet werden), falls P sinngemäß mit Hilfe der zu (13) analogen Gleichung ~~bestimmt~~ definiert wird. Bezeichnen wir mit x den in Betracht kommenden Parameter, von der Gleichgewichtslage aus gerechnet, mit Δ_x den Bruchteil, um welchen er sich infolge der dissipativen Kräfte (unter Vernachlässigung der Schwankungen) im ~~Intervall~~ Zeitraum t gegen die Gleichgewichtslage hin nähern würde, so drückt somit die Formel $\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2\frac{\Delta_x}{x}$ einen sehr allgemeinen Zusammenhang zwischen der Schwankungs~~größe~~ Geschwindigkeit und Größe und thermodynamischen Größen aus.

II. Einfluss fester Wände, äusserer oder innerer Kräfte auf die Diffusion.

1. Langsamkeit der Diffusion in Kolloiden.

Nun wollen wir zur Besprechung ganz konkreter Probleme übergehen, nämlich der von verschiedenen Seiten unternommenen Versuche zur experimentellen Erforschung der Diffusion in kolloiden Lösungen, was uns auch Gelegenheit bieten wird, unsere Ausführungen über Äquivalenz der Brown'schen Bewegungen und der Diffusionstheorie in einem wichtigen Punkte zu ergänzen, d.h. bezüglich der Grenzbedingungen an festen Wänden, sowie betreffs des Einflusses ~~äußerer Kräfte, nach Art der Schwerkraft~~ eines äußeren Kraftfelds, nach Art des Schwerefelds, oder innerer Molekularkräfte.

Von unserem Standpunkt aus sehen wir es als selbstverständlich an, dass Kolloide diffundieren, da ja ihre Teilchen Brown'sche Bewegungen ausführen, aber wenn von Diffusion derselben geredet wird, meint man solche Erscheinungen, bei welchen nicht die einzelnen Teilchen verfolgt werden, sondern wo sich die diffusiven Konzentrationsänderungen im Großen beobachten lassen. Nun wird bekanntlich der Mangel einer ausgesprochenen Diffusionstendenz oder vielmehr die außerordentliche Langsamkeit der betreffenden Erscheinungen seit jeher als charakteristisches Merkmal der Kolloide angesehen, und es ist tatsächlich nicht leicht an ~~denselben~~ diesbezüglich exakte Messungen auszuführen.

Die ersten Messungen an ~~eigentlichen Suspensionskolloiden~~ lyophoben Kolloiden sind wohl jene welche Svedberg an

[illegible]

II. Einfluss fester Wände, [illegible] Kräfte auf die Diffusion.

1. [illegible] der Diffusion in [illegible].

[illegible]

sehr kleinkörnigen Goldlösungen ausgeführt hat.*) Dabei wurde eine durch einen (1%) Zusatz von Harnstoff beschwerte Schichte der Goldlösung mit reinem Wasser überschichtet, und die allmähliche Ausgleichung der Konzentration wurde mittels Messung des optischen Extinktionskoeffizienten in verschiedenen Schichten verfolgt; es ergab sich für einen Kornradius $a = 1{\cdot}33.10^{-7}$ cm. ein Diffusionskoeffizient $D = 1{\cdot}35.10^{-6}$, was mit der theoretischen Formel (S...) welche $D = 1{\cdot}31.10^{-6}$ erfordert, ganz überraschend gut stimmt. Die Präzision derartiger Messungen dürfte aber nicht gross sein, da die Versuche gegen 5 Tage dauerten und unterdessen die Goldlösung bereits infolge Koagulation gewisse Veränderungen erlitt. Bei den 100–1000 mal langsamer diffundierenden submikroskopischen oder mikroskopischen Kolloidteilchen dürfte diese Methode kaum anwendbar sein; da müssen spezielle Methoden erdacht werden, und zwar gelingt dies dank dem Verhalten fester Wände gegenüber der Diffusion.

2. Versuche über adsorbierende Wände, Berechnung mittels Brown'scher Bewegung.

Die ersten Versuche, an grobkörnigen Kolloiden derartige Diffusion nachzuweisen, sind von L. Brillouin (1912) auf Anregung Perrin's unternommen worden**), und dieselben scheinen mir, obwohl das Schlussresultat problematisch ist, umso interessanter, als sie eine gewisse Verwandtschaft aufweisen mit unserer später darzulegenden Koagulationstheorie. Der Grundgedanke ist sehr einfach und sinnreich. In rein wässeriger Gummiguttlösung haben die Gummigutt-Teilchen die Eigenschaft, von gläsernen Gefässwänden beim Anstossen abzuprallen, wogegen Perrin bemerkte, dass sie in angesäuerter oder stark (über 95%) glycerinhältiger Lösung an den Wänden kleben bleiben, sobald sie mit denselben in Berührung kommen.***)

Wenn somit in glycerinhältiger Lösung eine Glasplatte eingetaucht wird, so muss sich dieselbe im Laufe der Zeit mit einer wachsenden Anzahl Gummigutt-Körnchen bedecken, während die Verarmung der angrenzenden Flüssigkeitsschichten durch Diffusion ausgeglichen wird. Die Anzahl der in gewisser Zeit angeklebten Teilchen, welche sich dann durch Abzählen der mikrophotographischen Aufnahme unter dem Mikroskop bestimmen lässt, ermöglicht somit eine Ermittelung des Diffusionskoeffizienten, und zwar meint Brillouin, dass sich hiezu die Formel für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat (5) benützen lasse, indem die Hälfte der Teilchen eine positive, die Hälfte eine negative Verschiebung erleide, somit in der Zeit t die Anzahl

***) Solche Erscheinungen kommen bei Kolloiden wohl häufig vor; vermutlich werden Rauchteilchen (R. Lorenz u. W. Eitel, loc. cit.) immer nur adsorbiert, was die Instabilität gasförmiger Kolloide erklären würde.

*) Th. Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912, S. 78–83.

**) J. Perrin, La théorie du rayonnement etc. p. 212
L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912.

[illegible]) Derartige Adsorptionsvorgänge, ebenso wie die im dritten Vortrag zu behandelnde Koagulation, tragen natürlich einen (scheinbar) irreversiblen Charakter zur Schau, in dem Sinne wie dies vorher erörtert wurde.

20

[illegible] Teilchen [illegible] aufgefüllt hat. Dabei wird eine durch einen [illegible] von [illegible]
[illegible] Schicht der Sedimentierung mit neuem Wasser überschichtet, und die allmähliche Ausgleichung
der Konzentration wird mittels Messung der sichtbaren Teilchenkonzentration in verschiedenen
Schichten verfolgt; so ergab sich für eine Teilchengröße $a = 1.33 \cdot 10^{-5}$ cm. ein Diffusionskoeffizient
$D = 1.35 \cdot 10^{-6}$, was mit der theoretischen Formel [illegible] welche $D = 1.31 \cdot 10^{-6}$ ergeben hat, [illegible]
gut stimmt. Die Genauigkeit derartiger Messungen dürfte aber nicht groß sein, da die Versuche
gegen 5 Tage dauerten und während dieser Zeit die [illegible] infolge [illegible] gestört
[illegible]. Bei den 100–1000 mal langsamer diffundierenden [illegible]
[illegible] eine [illegible]
[illegible]
[illegible]

2. Versuche über [illegible] Wände, Berechnung mittels [illegible]

Die ersten Versuche [illegible] Diffusion [illegible]
von L. Brillouin (1912) [illegible] Perrin [illegible] **) [illegible]
[illegible]
[illegible] mit [illegible] der Kugelform [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] Brillouin [illegible]
die Formel für den [illegible] (5) [illegible]
[illegible]
in der Zeit t [illegible]

*) Th. Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912, S. 72–73. [illegible]
**) L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912.

[illegible]

$$M = \frac{\nu}{2}\sqrt{Dt} \qquad \text{---(33)}$$

Teilchen an der Gefäßwand kleben bleiben müsste (wenn ν die Anzahl der Teilchen pro cm^3 bedeutet). Auf diese Weise erhielt Brillouin durch Auszählen von M und ν den Wert ~~von~~ des Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{2M^2}{\nu^2 t}$$

, was ihm durch Vergleich mit der ~~Formel~~ Sutherland-Einstein'schen Formel

$$D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a} \qquad \text{----(34)}$$

die Bestimmung der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl $N = 69.10^{23}$ ermöglichte.

Nun ist aber jene Berechnungsmethode offenbar mangelhaft.[*] Man hätte nicht $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$, sondern den Durchschnittswert der absoluten Verschiebung $\overline{|\Delta x|}$ zu benützen, und überdies, was das Wichtigste ist, kommt es ja gar nicht auf die Größe der im Zeitpunkt t erreichten Verschiebung an, sondern auch auf alle Verschiebungen in der Zwischenzeit. Es kommen auch solche Teilchen vor, welche zwar zur Zeit t sich in der Anfangslage befinden, aber in der Zwischenzeit eine so große Elongation durchgemacht haben, dass sie mit der Wand in Berührung gekommen sind.

Befinden sich also anfänglich νdx Teilchen in der Entfernung ($x \ldots x+dx$) ~~x~~ von der Wand, so werden hievon im Zeitraum t diejenigen an ~~der Wand~~ derselben haften bleiben, welche im freien Medium in jenem Zeitraum irgend einmal eine größere maximale Elongation als x erreicht hätten. Oder anders ausgedrückt: Bezeichnen wir mit $W_{(x)}dt$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein anfangs im Nullpunkt befindliches Teilchen die positive Verschiebung x (zum ersten Male) im Zeitraum $t \ldots t+dt$ ~~...~~ erleide, so wird die durchschnittliche Gesammtzahl der Teilchen, welche aus einer in X unendlich ausgedehnten, (anfänglich gleichmäßig konzentrierten) Flüssigkeitssäule in jenem Zeitraum an die Flächeneinheit der Wand $x=0$ stoßen, betragen:

$$N\,dt = \nu\,dt\int_0^\infty W_{(x)}\,dx \qquad \text{----(35)}$$

Es handelt sich also darum ~~jene~~ die Wahrscheinlichkeit $W_{(x)}$ zu ermitteln, dass ein Teilchen bis zur Zeit t immer nur kleinere Elongationen als x aufweise und erst im ~~Zeitraum~~ darauffolgenden Intervalle dt die Verschiebung x (oder eine größere) erleide. Um den mikroskopischen Vorgängen Rechnung zu tragen, können wir gemäß dem, was früher über die Genese der Brown'schen Bewegung gesagt war, uns jedes Teilchen in Zeitintervallen τ mit gleicher Wahrscheinlichkeit eine positive oder negative Verschiebung δ ausführend denken. So lassen sich nun die Wahrscheinlichkeiten, dass die positive Verschiebung um n Einheiten zum ersten Male beim m ten „Wurf" auftrete, durch sukzessive Berechnung ermitteln, indem man z.B. für $n=2$ das ~~Schema~~ leicht verständliche Schema ansetzt:

---

[*] Vgl. M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263, 1914.

[21]

$M = \frac{4}{\pi}\sqrt{Dt}$ --- (33)

Teilchen an der Gefäßwand kleben bleiben würde (wenn ν die Anzahl der Teilchen pro cm³ bedeutet).
Auf diese Weise erhielt Brillouin durch das Zählen von M und ν den Wert des Diffusionskoeffizienten

$D = \frac{\pi M^2}{\nu^2 t}$, was ihm durch Vergleich mit der ~~Formel~~ Sutherland-Einstein'schen Formel

$D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$ --- (34)

die Bestimmung der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl $N = 69.10^{23}$ ermöglichte.

Nun ist aber jene Berechnungsmethode offenbar mangelhaft.*) Man hätte nicht $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$ sondern den Durchschnittswert der absoluten Verschiebung $\overline{|\Delta x|}$ zu benützen, und überdies, was das Wichtigste ist, kommt es ja gar nicht auf die zeit an im Zeitpunkt t erreichten Verschiebung an, sondern auch auf alle Verschiebungen in der Zwischenzeit. Es kommen auch solche Teilchen an, welche zwar zur Zeit t sich in der Anfangslage befinden, aber in der Zwischenzeit eine so große Exkursion durchgemacht haben, dass sie mit der Wand in Berührung gekommen sind.

Befanden sich also anfänglich $\nu\,dx$ Teilchen in der Entfernung (x.....x+dx) von der Wand, so werden hievon im Zeitraum t diejenigen an ~~der Wand~~ der Wand kleben bleiben, welche im Laufe dieses Zeitraumes irgend einmal eine positive maximale Verschiebung $\geq x$ erreicht hätten. Diese an der ausgezeichneten Ursache [illegible] $\sqrt{\pi}$ [illegible] Wahrscheinlichkeit dafür --- (33)

[illegible] (von einer Seite) [illegible] Verschiebung [illegible] im Zeitraum [illegible] [illegible] die Teilchen, welche [illegible] (mittlere [illegible]) X [illegible] im ganzen Zeitraum an die Wand [illegible] an die Wand [illegible]:

$\mathcal{N} = \nu \int_0^\infty [illegible]\, dx$ --- (35)

[illegible] Wahrscheinlichkeit [illegible], dass ein Teilchen [illegible] eine Verschiebung [illegible] (oder eine positive) [illegible]. [illegible] Vorgänge [illegible] Ursprung [illegible] Teilchen in [illegible] Wahrscheinlichkeit [illegible] eine positive oder negative Verschiebung [illegible]. [illegible] Wahrscheinlichkeit, dass die positive Verschiebung [illegible] [illegible] [illegible].

*) Vgl. M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263 1915.

n =		-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2
m = 0							1		
1						1/2		1/2	
2					1/4		2/4		(1/4)
3				1/8		3/8		3/8	
4			1/16		4/16		5/16		(2/16)
5		1/32		5/32		9/32		5/32	
6	1/64		6/64		14/64		14/64		(5/64)

u.s.w.

← O fett gedruckt!

Berechnet man nun die ~~[illegible]~~ fettgedruckten Brüche für sukzessive m und n Werte, so erhält man das Schema:

n	1	2	3	4	5	6	7	~~8~~
m = 1	1/2							
2		1/4						
3	1/8		1/8					
4		2/16		1/16				
5	2/32		3/32		1/32			
6		5/64		4/64		1/64		
7	5/128		9/128		5/128		1/128	
~~8~~		~~14/256~~		~~14/256~~		~~6/256~~		~~1/256~~

Das allgemeine Bildungsgesetz dieser Koeffizienten ~~[illegible]~~ a_{nm} ergibt sich leicht, wenn man bemerkt, dass sie zu ~~den~~ betreffenden Binomialkoeffizienten in einfacher Beziehung stehen. Es gilt nämlich:

$$a_{nm} = \frac{n}{2^m m} \binom{m}{\frac{m-n}{2}} \qquad \text{———(36)}$$

und dieser Ausdruck lässt sich für grosse n, m in derselben Art approximieren, wie das bei Ableitung der Brown'schen Bewegung geschah; ~~[illegible]~~ es ist a_{nm} gleich Null, falls $(m-n)$ ungeradzahlig ist, und gleich

$$\lim a_{nm} = \sqrt{\frac{2}{\pi m}} \, \frac{n}{m} \, e^{\frac{-n^2}{2m}}$$

falls $(m-n)$ gerade ist; und also: $n = \frac{x}{\delta}$, $m = \frac{t}{\tau}$, $D = \frac{\delta^2}{2\tau}$ gesetzt, so erhält man durch den Grenzübergang für die gesuchte Wahrscheinlichkeit:

$$W(x)\,dt = \lim a_{nm} \frac{dt}{2\tau} = \frac{x\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi D t^3}}\,dt \qquad \text{———(37)}$$

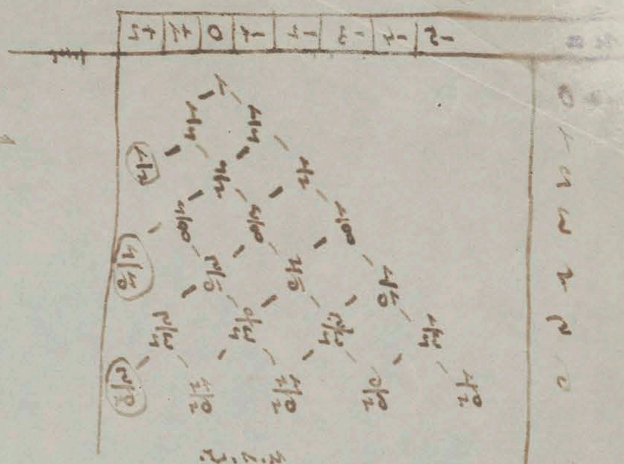
Nach dieser Formel hätte man also die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, dass ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen infolge seiner Molekularbewegung zum ersten Mal im Zeitraum $t \ldots t+dt$ die Abszisse x überschreitet, und eine ähnliche, nur durch Berücksichtigung der superponierten Schwerkraftsbewegung verallgemeinerte Formel ist bei der exakten Berechnung der bekannten Ehrenhaft-Millikan'schen Versuche über Elektronenladung anzuwenden.*)

Zu unserer Aufgabe zurückkehrend, sehen wir also, dass die Anzahl der im Zeitraum $t \ldots t+dt$ an der Wand anklebenden Teilchen gegeben ist durch:

*) H. Fletcher, Phys. Rev. 33, 81, 1911; E. Schrödinger, Phys. ZS. 16, 289, 1915; M. v. Smoluchowski, ibidem p. 289.

122

II, 530



Ordnet man nun die festgehaltenen Orte für wachsende n und x-Werte, so erhält man das Schema:

[illegible]

$$N dt = \frac{\nu\, dt}{2\sqrt{\pi D t^3}} \int_0^\infty x\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\, dx = \nu \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\, dt \qquad \text{——— (38)}$$

und die Gesamtzahl der bis zum Zeitpunkt t daran haften gebliebenen ist:

$$M = \nu \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\, dt = \frac{2\nu\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \qquad \text{– – ——(39)}$$

was also ein im Verhältnis $2\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ grösseres Resultat gibt als Brillouin's Berechnung (33). Aus den Versuchen dieses Forschers würde also für D ein im Verhältnis $\frac{\pi}{8}$ zu kleiner Wert von D folgen und dementsprechend ein vollständig falscher Wert für die Loschmidt'sche Zahl ($N = 176.10^{22}$). Das zeigt, dass jene Methode noch an einem prinzipiellen Fehler leiden muss.

Die Aufklärung dieses Widerspruches scheint mir recht einfach. Es zeigt sich eben, dass die Voraussetzung, dass ein jedes an die Wand stossende Teilchen an derselben sofort haften bleibe, bei jenen Versuchen nicht zutreffend war. Experimentell lässt sie sich ja direkt nicht beweisen, da es nicht möglich ist zu konstatiren, ob die Teilchen wirklich schon beim ersten Anstoss an der Wand haften bleiben, oder ob sie durchschnittlich mehrere Male anstossen müssen, bevor ein Festhaften erfolgt.

Falls letzteres der Fall ist, erklärt sich die Verminderung der beobachteten Zahl der anhaftenden Teilchen ohne weiteres. Der physikalische Grund des Haftenbleibens dürfte, ~~nach Analogie mit~~ aus elektrosmotischen Erscheinungen zu schliessen, darin liegen, dass die elektrische Doppelschichte an der Oberfläche der Wand und der Teilchen, welche sonst sozusagen wie ein elastisches Polster wirkt, infolge des Glyzerin- oder Elektrolytzusatzes verschwindet, so dass die kapillaren Anziehungskräfte zur Wirkung kommen (oder vielleicht sogar spezielle Anziehungskräfte entstehen). Es wäre also wohl zu erwarten, dass ein sofortiges Haftenbleiben erfolgt, falls die Wand vollständig entladen ist, wie dies z.B. bei starkem Elektrolytzusatz stattfindet; ob dies aber bei jenen Versuchen der Fall war, ist ganz unbekannt.*) ~~Auch kann unsere Rechnung nur dann Giltigkeit beanspruchen, falls die Anzahl der anklebenden Teilchen so gering ist, dass sie sich gegenseitig nicht behindern~~

So sinnreich also auch jene Methode ist, scheint sie praktisch zur Gewinnung zuverlässiger Resultate nicht geeignet zu sein.

3. Berechnung mit Hilfe der Diffusionstheorie.

Jetzt wollen wir aber noch der mathematischen Seite der Untersuchung unser Augenmerk zuwenden. Kann man nicht auch hier in irgend einer Form die makroskopische Diffusionstheorie anwenden, anstatt auf den mikroskopischen Mechanismus der Brown'schen ~~Bewegung~~ Verschiebungen zurückzugehen? Offenbar erfordert dies nur, dass man die Eigenschaft der die Teilchen adsorbierenden Wand mathematisch ausdrücke, und zwar genügt hiezu die Grenzbedingung, dass

*) Auch kann unsere Rechnung nur dann Giltigkeit beanspruchen, falls die Anzahl der anklebenden Teilchen so gering ist, dass sie sich gegenseitig nicht behindern. Übrigens wäre ~~es möglich, dass die~~ genau genommen auch die scheinbare Vermehrung des Zähigkeitswiderstands in unmittelbarer Nähe der Wand als Korrektur bei der Rechnung einzuführen.

die Teilchenkonzentration an der Wand fortwährend gleich Null erhalten würde.*)

Tatsächlich lassen sich unsere früheren Formeln in einfacher Weise wiederfinden, wenn man die Lösung der Aufgabe kennt, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche zur Zeit $t=0$ von $x=0$ bis $x=\infty$ die gleichförmige Konzentration $u=\nu$ besass und welche ausser der Differentialgleichung für Diffusion:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad \text{————(40)}$$

die Grenzbedingung $u=0$ für $x=0$ zu allen Zeiten $t>0$ erfüllt.

Diese Lösung lautet bekanntlich:

$$u = \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}\,dy \qquad \text{————(41)}$$

und daraus folgt für die im Zeitraum t … $t+dt$ an der Wand $x=0$ ausgeschiedene Substanzmenge:

$$N\,dt = D\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{x=0} = \nu\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

also dieselbe Formel (38), wie nach der früheren Rechnungsmethode.

In analoger Weise lässt sich auch unsere frühere Formel (37) wiederfinden, wenn man berücksichtigt, dass

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right] \qquad \text{————(42)}$$

die sogen. Hauptlösung der Diffusionsgleichung unter der Nebenbedingung $u=0$ für $x=0$ ist, welche das allmähliche Diffundieren einer anfangs im Punkte x_0 angehäuften Substanz vorstellt, vorausgesetzt dass die Wand $x=0$ die Eigenschaft habe, jene Substanz vollkommen zu adsorbieren. Die an die Wand ausgeschiedene Substanzmenge $D\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{x=0}$ ergibt sich dann ganz in Übereinstimmung mit (37).

Also lässt sich auch hier die durchschnittliche Wirkung, welche aus den Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen, vereint mit der adsorbierenden Wirkung der festen Wand, resultiert, nach der Diffusionstheorie berechnen, und zwar indem man die Grenzbedingung einführt, dass die Teilchenkonzentration an der festen Wand fortwährend Null sei. Das scheint ja sehr plausibel zu sein, wenn man sich den Mechanismus der Diffusion vor Augen hält, und wir werden wohl berechtigt sein, dieselbe Berechnungsmethode bei beliebiger Gestalt der Wandfläche anzuwenden.

Daran wollen wir gleich eine gewisse Anwendung dieser Überlegungen knüpfen, welche uns später, bei Entwickelung der Koagulationstheorie nützlich sein wird. Stellen wir uns nämlich die Aufgabe, in ganz analoger Weise die Anzahl Teilchen zu berechnen, welche ~~in der~~ bis zur Zeit t an einer vollkommen adsorbierenden Kugelfläche vom Radius R haften bleiben würden.

Da handelt es sich offenbar nur darum, die Lösung der Diffusionsgleichung mit den

*) Da die „Geschwindigkeit" der Brown'schen Bewegung für unendlich kleine Distanzen unendlich gross ist, muss jene Eigenschaft der Wand eine vollständige Entfernung aller Teilchen aus einer unendlich dünnen Schichte bewirken.

die Teilchenkonzentration an der Wand fortwährend gleich Null erhalten werde.*)

Tatsächlich kann ich meine frühere Formel in einfacher Weise herleiten, wenn man die Lösung der Aufgabe kennt, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche zur Zeit $t=0$ von $x=0$ bis $x=\infty$ die gleichförmige Konzentration $n=\nu$ besitzt und welche außerdem der Differentialgleichung für Diffusion:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \qquad (40)$$

und der Randbedingung $n=0$ für $x=0$ zu allen Zeiten $t>0$ erfüllt.

Diese Lösung lautet bekanntlich:

$$n = \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}} e^{-y^2}\, dy \qquad (41)$$

und daraus folgt für die im Zeitraum $t \ldots t+dt$ an der Wand $x=0$ angelagerte Substanzmenge:

$$N\,dt = D \left.\frac{\partial n}{\partial x}\right|_{x=0} = \nu \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \,.$$

also ebendie Formel (38), die nach der früheren Rechnung erhalten.

In analoger Weise könnte ich auch meine frühere Formel (37) herleiten, wenn man berücksichtigt, dass

$$n = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] \qquad (42)$$

die Lösung der Differentialgleichung mit der Randbedingung $n=0$ für $x=0$ ist, welche dem allmählichen Diffundieren einer anfangs im Punkte x_0 angehäuften Substanz entspricht, vorausgesetzt dass die Wand $x=0$ die Eigenschaft habe, jene Substanz vollkommen zu absorbieren. Die an die Wand angelagerte Substanzmenge $D \left.\frac{\partial n}{\partial x}\right|_{x=0}$ ergibt sich dann genau in Übereinstimmung mit (37).

Also könnte ich auch hier die charakteristische Wirkung, welche man der Brown'schen Bewegung der einzelnen Teilchen, wie auch mit der absorbierenden Wirkung der festen Wand zuschreibt, nach der Diffusionstheorie berechnen, und zwar indem man die Randbedingung einführt, dass die Teilchenkonzentration an der festen Wand fortwährend Null sei. Das scheint ja sehr plausibel zu sein, wenn man sich den Mechanismus der Diffusion vor Augen hält, und wir werden bald bemerken, dass diese Annahme mit den tatsächlichen [illegible] der Wand [illegible] übereinstimmt.

Daran sollte ich gleich eine kurze Anwendung dieser Überlegungen knüpfen, welche uns später bei Untersuchung der Koagulationstheorie nützlich sein wird. Stellen wir uns nämlich die Aufgabe, in ganz analoger Weise die Anzahl Teilchen zu berechnen, welche bis zur Zeit t an einer vollkommen absorbierenden Kugelfläche vom Radius R haften bleiben würden.

Da handelt es sich offenbar nur darum, die Lösung der Diffusionsgleichung mit der

*) Da die „Undurchdringlichkeit" der Brown'schen Bewegung für molekular kleine Distanzen [illegible] ist, muss jene Eigenschaft der Wand eine [illegible] Entfernung aller Teilchen aus einer molekular kleinen Schicht bedeuten.

Nebenbedingungen:

1). $u=c$ für: $t=0$ und $r>R$

2). $u=0$ für: $r=R$ und $t>0$

zu finden.

Da die Konzentration u offenbar nur vom Radius und von der Zeit abhängt, kann die Lösung mittels bekannter Methoden bewerkstelligt werden, indem die Differentialgleichung (die Form annimmt:) ~~transformiert~~ ~~ein~~

$$\frac{\partial (ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (ru)}{\partial r^2} \qquad \text{---- (43)}$$

somit auf Grund der Analogie mit der linearen Wärmeleitung in der Form:

$$u = c\left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz\right] \qquad \text{---- (44)}$$

gelöst werden kann; es lässt sich ganz einfach a posteriori die Tatsache verifizieren, dass hiedurch die Differentialgleichung (43), wie auch die Grenzbedingungen erfüllt werden.

Daraus folgt für die Menge der (sich) in der Zeit $t \ldots t+dt$ durch Diffusion an der Kugelfläche R ausscheidenden Substanz:

$$J\,dt = 4\pi D R^2 \frac{\partial u}{\partial r}\Big|\,dt = 4\pi D R c\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt \qquad \text{---- (45)}$$

und für die Menge, welche von Anfang bis zur Zeit t abgeschieden wird:

$$M = \int_0^t J\,dt = 4\pi D R c\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right] \qquad \text{---- (46)}$$

Diese Formeln sind einerseits für Fälle gewöhnlicher, sagen wir „klassischer" Diffusion verwendbar, wie beispielsweise Ausscheidung von übersättigtem Wasserdampf an kugelförmigen Kondensationskernen, andererseits für Beispiele, wo es sich um das Absetzen von Kolloidteilchen aus einer anfangs homogenen Lösung an einer adsorbierenden Kugelfläche handelt, und zwar geben sie im letzteren Falle die durchschnittliche Anzahl der betreffenden Teilchen an, um welche die wirkliche Anzahl in zufälliger Weise herumschwanken wird.

4. Reflektierende Wand.

Kehren wir nun wieder zur Frage nach der experimentellen Messbarkeit der Diffusion an grob dispersen Kolloiden zurück.

Da ist nun außer Brillouin's Arbeit eine sehr schöne Untersuchung Westgren's*) zu nennen, in welcher wiederum von festen Wänden, aber nicht von adsorbierenden, sondern von reflektierenden Gebrauch gemacht wird. Dies entspricht dem normalen Verhalten einer Kolloidlösung, deren Teilchen im Allgemeinen, solange die elektrische Doppelschicht wirksam ist, keine Tendenz haben, an den Wänden zu kleben. Die mathematische Theorie derartiger Fälle ist ganz analog dem vorhergehenden Falle; wir können wiederum die Diffusionstheorie zur Berechnung der Verteilung benützen, nur müssen wir die Grenzbedingung einführen, dass die reflektierende Wand keine Substanz durchlässt; also muss für dieselbe gelten: $\frac{\partial u}{\partial N} = 0$

*) A. Westgren, Z.S. f. phys. Chem. 89, 63, 1914.

Nehmen wir beispielsweise an, die Ebene $x=0$ wirke als reflektierende Wand, so lässt sich die Verteilung zur Zeit t auf Grund des bekannten Reflexionsprinzipes ~~mit Hilfe~~ durch Superposition von ~~zwei Quellen~~ symmetrisch zur Wand gelegenen Quellen[1] konstruieren; war die Anfangsverteilung durch eine Funktion $u=\varphi(x)$ gegeben, so resultiert daraus nach Analogie mit (3):

$$u=\int_0^\infty \varphi(x_0)\left[W(x_0,x)+W(-x_0,x)\right]dx_0 \qquad ---(47)$$

Westgren's Anordnung erfordert aber keine derlei Rechnungen. Er konzentrierte die Teilchen sämmtlich an der Ebene ($x=0$) [und zwar dadurch, dass die betreffende mikroskopische Kammer in passender Weise auf einer Zentrifuge befestigt und eine Zeitlang der Wirkung der Zentrifugalkraft ausgesetzt wurde] und beobachtete dann das allmähliche Wegdiffundieren derselben. Da für die Teilchen in diesem Falle offenbar die verdoppelte gewöhnliche Brown'sche Bewegungsformel gelten muss:

$$W(x)\,dx=\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\,e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx$$

so lässt sich der Diffusionskoeffizient D aus den zur Zeit t in zwei Abständen x_1, x_2 gemessenen Teilchenzahlen ν_1, ν_2 berechnen:

$$D=\frac{x_2^2-x_1^2}{4t(\log\nu_1-\log\nu_2)}$$

So ergaben sich für verschiedene Gold- und Selensole Werte des Diffusionskoeffizienten von 3·6 bis $5{\cdot}8.10^{-8}$, und durch gleichzeitige Bestimmung des Teilchendurchmessers (65–133 $\mu\mu$) mittels der Stokes'schen Formel oder mit Hilfe Beobachtung des Sedimentations-Gleichgewichtes, wurde nachgewiesen, dass die Formel (34) sich mit diesen Werten in bester Übereinstimmung befand.

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint diese Methode ganz einwandfrei und sie bietet auch den Vorteil, dass sie im Prinzip auf jede Art von ~~Suspensionen Kolloiden~~ Systeme mit sedimentierenden Teilchen anwendbar ist, welchem nur der Nachteil einer etwas grösseren experimentellen Komplikation – im Vergleich mit Brillouin's Methode – gegenüber steht.

5. Modifikation der Brown'schen Bewegung durch äussere Kräfte, insbesondere Schwerkraft.

Ausser dem Verhalten der adsorbierenden oder reflektierenden Wände ist noch ein weiterer Faktor für die Praxis von grosser Wichtigkeit: der Einfluss der Schwerkraft, ~~und~~ diesen wollen wir nun näher betrachten. Die Sache ist sehr einfach, wenn es sich nur um die Aufgabe handelt, die ~~Verteilung~~ stationäre Gleichgewichtsverteilung eines Kolloids über dem (reflektierenden) Gefässboden zu finden. Wie seinerzeit Einstein und ich bemerkt haben, muss das sog. Sedimentations-Gleichgewicht dem Exponentialgesetz der Aërostatik*) Genüge leisten, was später durch die schönen Versuche Perrin's und dessen Mitarbeiter bestätigt und zur Ausarbeitung einer sehr präzisen Bestimmungsmethode der ~~Avogadro~~ Loschmidt'schen Zahl benützt wurde, es muss nämlich gelten:

*) Dabei ist aber der Auftrieb seitens des umgebenden Mediums (von der Dichte ρ_0) zu berücksichtigen, welcher im Falle der Aërostatik nur eine unbedeutende – der Benützung des Van der Waals'schen $(v-b)$ anstatt v entsprechende – Korrektur liefern würde.

A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 376, 1906; M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21, 756, 1906; J. Perrin, loc. cit. S.

B. Iljin, Z. f. phys. Chem. 87, 366, 1914; A. Westgren, Arkiv f. mat. Svensk. Akad. 9, Nr. 5 (1913); ausserdem C.R. 158

R. Costantin, C.R. 158, 1171, 1341, 1914.

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{N}{HT}\frac{4\pi}{3}a^3 g(\rho-\rho_0)x}$$

[wo a den Teilchenradius, $(\rho-\rho_0)$ den Dichteunterschied der Teilchensubstanz gegenüber der Flüssigkeit bedeutet.] --- (48)

Will man aber die ganze Erscheinung gründlich verstehen, so muss man die mikroskopische Analyse des Vorganges ausführen, d.h. man muss untersuchen, in welcher Weise die Bewegungen der einzelnen Teilchen infolge der Schwerkraft und der Gegenwart des Gefässbodens modifiziert werden, was eine wesentlich schwierigere Aufgabe ist.*)

*) Vgl. M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 48, 1103, 1915

Würde nur die konstante Schwerkraft ins Spiel kommen, ohne dass eine Begrenzung des Raumes zu berücksichtigen wäre, so würde die Lösung einfach daraus folgen, dass die Schwerkraft eine konstante, fortschreitende Bewegung (mit der Geschwindigkeit c) hervorruft, welche sich über die Brown'sche Bewegung (1) superponiert:

$$W(x, x_0, t)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x-x_0-ct)^2}{4Dt}}\,dx \qquad ----- (49)$$

so dass an Stelle der Ausgangsabszisse x_0 die Grösse $x_0 - ct$ auftritt.

Das mittlere Verschiebungsquadrat ist in diesem Falle:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt + (ct)^2$$

und man sieht, dass für genügend kurze Zeiten das zweite Glied im Verhältnis zum ersten verschwindet.

Da die Verschiebungs-Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung anfangs unendlich gross ist, versteht man auch unmittelbar, ohne Rechnung, dass die Bewegung anfangs rein „Brownisch" erfolgt, und dass sich erst im Laufe der Zeit die allmähliche Verschiebung infolge der Schwerkraft bemerkbar macht.

Infolge dessen kommen wir zu der physikalisch evidenten Schlussfolgerung, dass auch im Falle variabler Kräfte für genügend kurze Zeiten das Superpositions-Prinzip gelten muss, und dies ermöglicht uns die Verallgemeinerung der Theorie der Diffusion für den Fall, dass die betreffenden Teilchen von irgend welchen Kräften beeinflusst werden.

Haben wir es mit Teilchen zu tun, welche unter Einfluss einer Kraft $f(x)$ die durchschnittliche Geschwindigkeit $\beta f(x)$ erlangen, so resultiert die Teilchenmenge, welche durch die Flächeneinheit eines Querschnittes x durchströmt, aus Superposition jener konstanten Wanderung und der Diffusionsströmung; sie beträgt also: $-D\frac{\partial u}{\partial x} + \beta u f(x)$ ~~und~~
und daraus erhält man die Differentialgleichung für u:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta\frac{\partial}{\partial x}\left[u f(x)\right] \qquad --- (50)$$

Diese definiert die Verteilung einer diffundierenden Substanz, welche unter Einfluss einer äussern Kraft $f(x)$ steht. Andererseits können wir sie im Sinne des Äquivalenzprinzipes auf ein einzelnes Kolloid-Teilchen beziehen und dadurch die relative Häufigkeit der verschiedenen Lagen desselben bestimmen, d.h. wir erhalten die betreffende Verallgemeinerung der Brown'schen Bewegungsformel.

Eine Probe können wir sofort ausführen, da sich für einen Spezialfall, d.i. unter Annahme einer das Teilchen in die Ruhelage zurücktreibenden, elastischen Kraft die betreffende Wahrscheinlichkeitsfunktion auf

direkten synthetischen Wege ermittelt hatte.*) Es ist dies jenes Beispiel welches ich in dem Göttinger Vortrag vor drei Jahren besprochen hatte:

$$W(x, x_0 t) = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi D(1-e^{-2\nu t})}}\, e^{-\frac{\nu(x-x_0 e^{-\nu t})^2}{2D(1-e^{-2\nu t})}} \qquad (51)$$

Tatsächlich verifiziert man mittels direkter Rechnung leicht, dass diese Funktion die Differentialgleichung (50) unter der Annahme: $\beta f(x) = -\nu x$ erfüllt.

Ebenso würde auch für andere Kraftgesetze $f(x)$ jene Differentialgleichung das beste Mittel zur Auffindung der betreffenden molekularen Bewegungsformel ~~geben~~ darstellen, jedenfalls ein weit einfacheres, als der früher von mir angewandte synthetische Weg, welcher in komplizierteren Fällen offenbar ungangbar ist.

6. Übergang zur Sedimentationsverteilung, Widerspruch mit üblichem Entropiebegriff.

Kehren wir nun zu unserer speziellen Aufgabe zurück, so haben wir das Glied $-\beta f(x)$ durch die Konstante, der Schwerkraft entsprechend Fallgeschwindigkeit c zu ersetzen:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + c\frac{\partial W}{\partial x} \qquad (52)$$

während die Wirkung des ~~[illegible]~~ Gefäßbodens $x=0$ offenbar darin besteht, die Substanzströmung in jenem Querschnitt gleich Null zu machen:

$$D\frac{\partial W}{\partial x} + cW = 0 \qquad \text{für } x=0$$

Man kann nun diese Aufgabe mittels einer einfachen Transformation auf eine mathematisch einfachere reduzieren, wenn man bemerkt, dass die Annahme:

$$W = U\, e^{-\frac{c}{2D}(x-x_0) - \frac{c^2 t}{4D}} \qquad (53)$$

die obige Gleichung erfüllt, falls die Funktion U so gewählt wird, dass

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

ist.

Den Grenzbedingungen für $x=0$: a). $W=0$ b). $\frac{\partial W}{\partial x}=0$ c). $\frac{\partial W}{\partial x} + hW = 0$

entsprechen hierbei die Bedingungen: a). $U=0$ b). $U - \frac{2D}{c}\frac{\partial U}{\partial x} = 0$ c). $\left(h - \frac{c}{2D}\right)U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0$

Auf diese Weise wird also die Aufgabe auf die anderweitig bekannten Lösungen der Wärmeleitungsgleichung reduziert, und man erhält so die unserem Falle angepasste Hauptlösung:

$$W(x, x_0, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2}\, dz \qquad (54)$$

Es stellt dieses $W(x, x_0, t)\,dx$ somit die Wahrscheinlichkeit dar, dass ein Teilchen, welches zu Anfang der Zeit sich im Punkte x_0 befand, zur Zeit t sich im Gebiete $x \ldots x+dx$ aufhalte. Die Formel ist weit komplizierter als die gewöhnliche Formel der Brown'schen Bewegung, aber man

*) M. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1913 p. 418; Vorträge ü. kinet. Theorie u.s.w. S. 106.

kann ihre Bedeutung an der Hand der graphischen Darstellung (Fig. 2) erkennen, welche die Curven W für ein gegebenes x_0 (und zwar relativ große Entfernung vom Gefäßboden) und für verschiedene t-Werte versinnbildlicht.

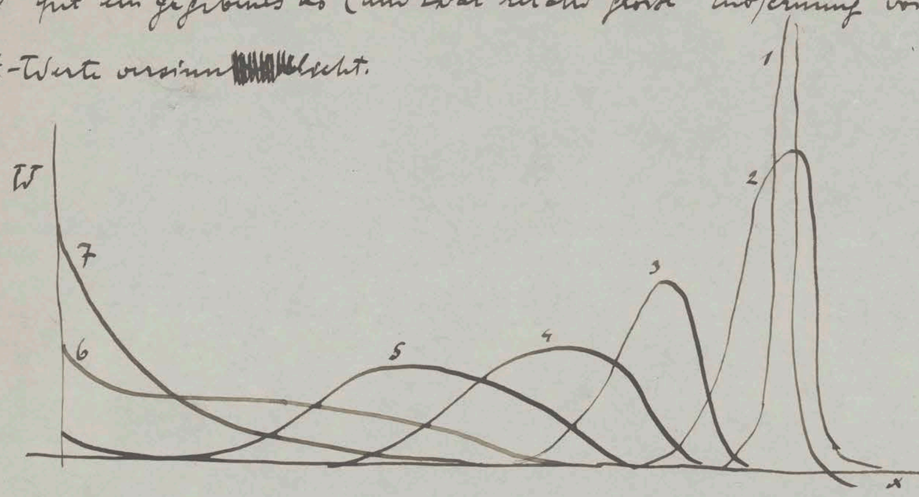


Fig. (2)

Stellen wir uns vor, dass eine größere Anzahl Teilchen zur Zeit Null vom Punkte x_0 ausgeht, so ist deren Bewegung im ersten Moment (1, 2) identisch mit der gewöhnlichen Brown'schen Bewegung. Mit der Zeit (3, 4, 5) macht sich die Wirkung der Schwerkraft in der mit konstanter Geschwindigkeit c ~~erfolgenden~~ fortschreitenden Verschiebung des Punktes der maximalen Dichte fühlbar, indem sich natürlich gleichzeitig der Teilchen-Schwarm infolge der diffusiven Bewegungen seitlich immer mehr ausbreitet. Gelangt er in genügende Nähe des festen Gefäßbodens, so macht sich eine Rückstauung (5, 6) an demselben bemerkbar, welche immer zunimmt, bis schließlich im Laufe langer Zeiten die dem Sedimentations-Gleichgewicht entsprechende exponentielle Verteilung:

$$W(x, x_0, t) = \frac{c}{D} e^{-\frac{cx}{D}} \qquad \text{......(55)}$$

erreicht wird. Das scheint mir eben das Interessanteste an diesem Beispiel, dass es diese drei verschiedenen Stadien der Bewegung als Grenzfälle einer Formel (54) umfasst.

Die Sedimentations-Verteilung (55) muss natürlich mit der schon erwähnten aërostatischen Verteilungsformel (48) identisch sein, und da die Fallgeschwindigkeit $c = \frac{2}{9} \frac{a^2(\rho - \rho_0) g}{\mu}$ beträgt, so resultiert aus der Vergleichung der Exponenten die bekannte, ~~nach Stokes~~ schon mehrmals erwähnte (Formel (34)) für den Koeffizienten der Brown'schen Bewegung:

$$D = \frac{HT}{N} \frac{1}{6\pi\mu a}$$

Diese Methode der Ableitung bietet gegenüber mancher anderen den Vorteil, dass man nicht die Giltigkeit der Stokes'schen Widerstandformel für die Brown'schen Zickzackbewegungen vorauszusetzen braucht, sondern sich auf die, z.B. von Perrin experimentell nachgewiesene Tatsache stützen kann, dass sie für die Fallbewegung ~~der Stokes'schen~~ giltig ist.*)

Im Übrigen illustriert dieses Beispiel besonders klar die Unzulänglichkeit des üblichen Entropiebegriffes bei Anwendung auf derartige Erscheinungen. Für ein schweres Teilchen ist natürlich der Gefäßboden die Lage, welche sich durch maximale Entropie auszeichnet des aus dem Teilchen und dem umgebenden Medium bestehenden Systems, und der Thermodynamiker würde erwarten, dass

*) Am einfachsten folgt jene Beziehung schon daraus, dass die Formel (48), unter Einführung jenes c-Wertes, der Gleichung $D\frac{\partial \nu}{\partial x} + \nu c = 0$ genügen muss. Vergl. Einstein's Ableitung.

diese Lage von dem durch dissipative Reibungskräfte beeinflussten Teilchen schliesslich aufgesucht würde.

In Wirklichkeit zeichnet sich zwar die niedrigste Lage für lange Zeiträume tatsächlich (gemäss 55) durch maximale Wahrscheinlichkeit aus; wegen der einseitigen Begrenzung entspricht dies aber jedoch durchaus nicht dem durchschnittlichen Aufenthaltsort des Teilchens. Als durchschnittlicher Wert der innerhalb langer Zeiten von dem Teilchen eingenommenen Abstände vom Gefässboden resultiert aus jener Gleichung die Grösse:

$$\bar{x} = \frac{c}{D}\int_0^\infty x\, e^{-\frac{cx}{D}}dx = \frac{D}{c} \qquad \text{----(56)}$$

welche man vielleicht kurz: „Dicke der Sedimentationsschichte" nennen könnte.

Selbst wenn ein Teilchen auf irgend eine Weise zum Gefässboden gebracht und dort losgelassen wird, steigt es im Allgemeinen, entgegen der Schwere, eine Strecke von selbst empor, und zwar gemäss der aus (54) für $x_0=0$ folgenden Formel:

$$W(x,0,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x+ct)^2}{4Dt}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{cx}{D}}\int_{\frac{x-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2}dz \qquad \text{---(57)}$$

deren Werte für wachsende Zeiten t durch die Kurven 1, 2, 3, 4 der Fig. 3 veranschaulicht werden:

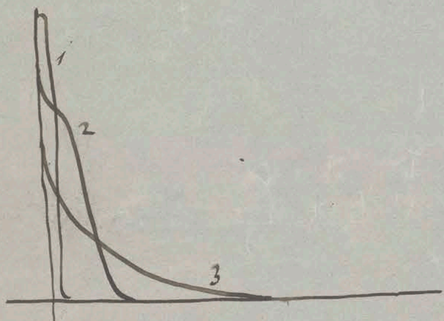


Fig. 3

Der durchschnittliche Arbeitsbetrag, welchen ein solches Teilchen von selbst, also im Widerspruch mit dem II Hauptsatze, auf Kosten der Umgebungswärme leistet, beträgt also*)

$$\bar{A} = \frac{4}{3}a^3\pi(\rho-\rho_0)g\,\bar{x} = \frac{HT}{N}$$

Somit nimmt die Entropie durchschnittlich um den Wert $\frac{H}{N}$, im Vergleich mit der Maximal-Entropie, ab:

$$S = S_m - \frac{H}{N} \qquad \text{-----(58)}$$

Es erscheint mir übrigens ganz selbstverständlich, dass der durchschnittliche Entropiewert im stationären Gleichgewichtszustand geringer sein muss als der Maximalwert, und zwar eben darum, weil auch weniger wahrscheinliche Zustände vorkommen müssen, welche eine geringere Entropie als jener besitzen.

*) Trotzdem ist ein (automatisches) perpetuum mobile unmöglich. Vgl. M. v. Smoluchowski; Phys. ZS. 13, 1069, 1912; Vorträge ü. kinet. Theorie etc. S. 117 ff.; Bull. Acad. Cracovie 1915 p. 164

In jedem Punkte, mit Ausnahme der untersten Lage am Boden, ist ein momentanes (in der untersten Schichte (unter $\frac{D}{c}$)) Fallen des Teilchens wahrscheinlicher als ein Steigen; aber für längere Zeiträume wird infolge der Reflexionen am Boden eine Steigung wahrscheinlicher gemacht, während bei grösseren Anfangs-~~abständen~~ abständen umgekehrt „fast immer" eine Senkung eintritt. Die Tendenz zur Abnahme der Entropie im Bereich der Sedimentationsschichte $\bar{x}$ kompensiert sich mit der Tendenz zum Wachsen in grösserem Abstande, so dass im Laufe langer Zeiten durchschnittliche Stationarität resultiert. Natürlich würde es im Laufe der Zeit auch vorkommen, dass das Teilchen von selbst

diese Lage von dem durch diesbezügliche Beobachtungen ... [illegible] Teilchen erheblich ... [illegible]

In Wirklichkeit ... wird ... die wahrscheinlichste Lage für lange Zeitdauer Mittelwert (Formel 55)

durch maximale Wahrscheinlichkeit ...; wegen der einseitigen Begrenzung ... [illegible]

Zeitdauern nicht ... den durchschnittlichen Aufenthaltsort des Teilchens. Als den durchschnittlichen Ort

der ... langen Zeiten von dem Teilchen eingenommenen Abstand vom Gefäßboden erhalten wir

aus jener Gleichung die Formel:

$$\bar{x} = \frac{c}{D}\int_0^\infty x\, e^{-\frac{cx}{D}}\, dx = \frac{D}{c} \qquad \text{---(56)}$$

welche man vielleicht kurz: „Höhe der Sedimentationsschicht" nennen könnte.

Setzt man ein Teilchen auf irgend eine Höhe vom Gefäßboden gebracht und dort losgelassen wird, folgt es im Allgemeinen, entgegen der Schwere, eine Strecke zu ... und man gewinnt aus (54) für $x_0 = 0$ folgende Formel:

$$W(x\,0\,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x+ct)^2}{4Dt}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-u^2}\, du \qquad \text{---(57)}$$

deren Werte für wachsende Zeiten t durch die Curven 1, 2, 3, 4 der Fig. 3 veranschaulicht werden:

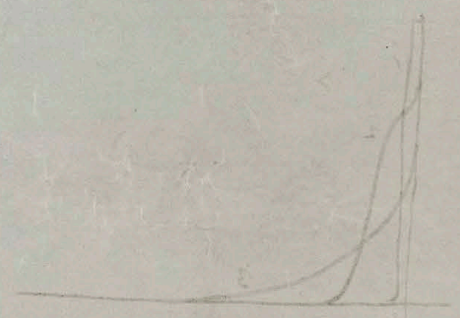


Fig. 3

Der durchschnittliche Arbeitsbetrag, welchen ein solches Teilchen ... also im Widerspruch mit dem II Hauptsatz ... der Umgebung ... beträgt also *)

$$\bar{A} = \frac{4}{3}a^3\pi(\rho-\rho_1)\,g\,\bar{x} = \frac{HT}{N}$$

Somit nimmt die Entropie durchschnittlich um den Wert $\frac{H}{N}$ im Vergleich mit der Normal-Entropie ab:

$$\bar{S} = S_0 - \frac{H}{N} \qquad \text{---(58)}$$

Es erscheint mir übrigens ganz selbstverständlich, dass die durchschnittliche Entropie eines ... Teilchens ... ist als der Normalwert, und zwar darum, weil auch ... Zustände vorkommen müssen, welche eine größere Entropie als jener besitzen.

*) Tatsächlich ist ein (perpetuum mobile) ... unmöglich. Vgl. M. v. Smoluchowski, Phys. Zs. 13, 1069 1912; Vorträge ü. kinet. Theorie ... S. 117 ff.; Bull. Acad. Cracovie 1913 p. ...

In jedem Zeitpunkt wird ... eine momentane ... (in der untersten Schicht (unter $\bar{x}$)) ... Teilchen ... ; aber für längere Zeiträume ... der Reflexionen am Boden eine Steigung wahrscheinlicher gemacht ... ~~...~~ ... Die Änderung ... der Entropie im Bereich der Sedimentationsschicht ... Werten ... größeren Abstand ... durchschnittliche ... Teilchen ... der Zeit ... von selbst

beliebig hoch emporsteigt, also die Entropie beliebig abnimmt.*) Wir könnten auch leicht die Wiederkehrzeit für irgend eine Anfangslage, in dem früher eingeführten Sinne berechnen, wenn wir mit Rücksicht darauf, dass wir es hier mit einem kontinuierlich variabeln Parameter x zu tun haben, gewisse naheliegende Modifikationen einführen. Doch wollen wir von der Ausführung der Rechnungen absehen, da wir die Art der Resultate, die enormen Größenunterschiede der Wiederkehrzeiten, nach Analogie mit dem früher Gesagten voraussehen können, und diesbezügliche quantitative Experimente ~~Material~~ nicht vorliegen.

7. Vorschläge betreffs experimenteller Anwendung.

Nebenbei bemerkt, wären messende ~~Experimente~~ Versuche über die den traditionellen thermodynamischen Anschauungen so widerstrebende Erscheinung der Fig. 3 ganz leicht anzustellen: man brauchte nur die Kolloidteilchen nach Westgren's Methode ~~gegen~~ mittels Zentrifugierens gegen die eine Wand einer Cüvette treiben und dann die Verbreitung der Teilchen studieren, sobald die Cüvette so aufgestellt ist, dass jene Wand zu unterst liegt.

~~Auch~~ In anderer Weise sind ~~gar~~ derartige Erscheinungen häufig verwirklicht worden: bei Versuchen über reversible Kolloide, nach Art des kolloiden Schwefels, bei welchen geringe Elektrolytzusätze oder Temperaturänderungen eine ~~Vereinigung der Teilchen zu Komplexen~~ Koagulation bewirken, während die entgegengesetzte Operation das Koagulum in Einzelteilchen auflöst, welche, der Schwere entgegen, aufsteigen d.h. „in Lösung" gehen.

Bekanntlich hat Perrin auf die Untersuchung des Sedimentationsgleichgewichtes (48) seine genaueste Methode zur Bestimmung der Zahl N gegründet, welche nur die Ausführung zweier relativ einfacher Messungen erfordert: 1). Ermittelung der Höhe $\bar{x}$, in welcher eine Abnahme der Zahl der Kolloidteilchen auf $\frac{1}{2}$ erfolgt 2). Ermittelung des Teilchenradius. Merkwürdig bleibt bei diesen, mit großem experimentellem Geschick ausgeführten Untersuchungen immerhin eine gewisse Divergenz des Schlussresultates $N = 68{\cdot}2 . 10^{22}$, gegenüber dem aus den Millikan'schen Messungen ~~als wahrscheinlich~~ folgenden Werte $N = 60{\cdot}6 . 10^{22}$, welch letzterer auch durch andere Erscheinungen (Strahlung, Radioaktivität) gestützt wird.

Wie dieser Widerspruch zu lösen ist, wage ich nicht zu entscheiden, doch möchte ich auf eine Hauptschwierigkeit der Perrin'schen Methode hinweisen, die Herstellung einer vollkommen gleichkörnigen Suspension. Auch ist auf inhomogene Lösungen die Verteilungsformel (48) nicht ohne weiters anwendbar, und obwohl Perrin auf die Fraktionierung seiner Gummigutt-Lösungen

---

*) So steht die Sache, falls man an der üblichen (Boltzmann'schen) Auffassung der Entropie als einer für den augenblicklichen Zustand des individuellen Systems charakteristischen Größe festhält. Auch der Durchschnittswert für eine Schar analoger Systeme, welche von makroskopisch äquivalenten Anfangszuständen ausgehen, würde ~~im Sinne der Fig. 2, 3~~ eine Zu- oder Abnahme, entsprechend den beiden Fällen der Fig. 2 und 3 aufweisen. Dagegen wären Durchschnittswerte für kanonische Scharen (entsprechend der Gibbs'schen Auffassung der Entropie) überhaupt zeitlich unveränderlich.

grösste Sorgfalt verwendet hat, ist es doch schwer diesbezügliche Einwände vollständig zu entkräften.

Darum möchte ich eine Modifikation dieser Versuche vorschlagen,*) welche diese Schwierigkeiten vollständig vermeidet: d. i. die systematische Beobachtung eines einzelnen Teilchens. Würde man die sukzessiven Entfernungen desselben vom Gefässboden in äquidistanten Zeitintervallen (während langer Zeitstrecken) bestimmen, so würde dieses statistische Material genau der Verteilung einer sedimentierten und zwar gleichkörnigen Suspension entsprechen; andererseits liesse sich an demselben Teilchen, mit Hilfe von (54) oder auch mit Hilfe eigener Versuche mit grösserem ω, die Fallgeschwindigkeit c ermitteln, so dass man von jeder Unsicherheit in Bezug auf Homogenität der Lösung frei wäre. Gleichzeitig wäre auch eine weitere, unumgänglich nötige Bedingung erfüllt: falls nur ein einziges Teilchen vorhanden ist, hätte man es sicher mit einer verdünnten Lösung zu tun. Eine solche Messungsmethode würde in gewissem Sinne einen analogen Fortschritt bedeuten, wie die Ehrenhaft-Millikan'schen Versuche über Elektronenladung gegenüber den J.J. Thomson'schen.

8. Einfluss innerer Kräfte in konzentrierten Lösungen.

Der soeben erwähnte Umstand erfordert noch eine nähere Erwägung mit Rücksicht auf die vorher besprochene Äquivalenz der uns interessierenden Gruppe von Phänomenen. Wie früher betont wurde, gelten alle unsere Überlegungen nur für verdünnte Lösungen, d. i. falls die Teilchen durchschnittlich so weit von einander entfernt sind, dass sie gegenseitig keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben und sich unabhängig von einander bewegen oder, wie wir auch sagen können: falls ihr osmotischer Druck dem Boyle–Van t'Hoff'schen Gesetze Genüge leistet. In konzentrierten Lösungen müssen aber Abweichungen von diesem Verhalten auftreten, und zwar schon wegen des Eigenvolums der Teilchen, aber außerdem auch falls dieselben gewisse Anziehungs- oder Abstossungs-Sphären besitzen.

Und zwar müssen derartige Abweichungen bei allen jenen, ursächlich mit einander verbundenen Vorgängen in gleicher Art auftreten. Kommen nur Abstossungskräfte oder das Eigenvolum der Teilchen zur Geltung, so wird die osmotische Kompressibilität der konzentrierten Lösung im Vergleich mit dem Boyle'schen Gesetze verringert sein, wie das ja der bekannte Virialsatz der Gastheorie näher nachweist.

Gleichzeitig muss, wie ich seinerzeit nachgewiesen habe,**) damit eine Verringerung der Konzentrationsschwankungen parallel gehen, im Sinne der Gleichung:

$$\delta^2 = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu}\frac{\beta}{\beta_0} \qquad \text{(59)}$$

wo β die wirkliche, β_0 die Boyle'sche Kompressibilität bedeutet.

*) Diesbezügliche Versuche sind in Vorbereitung.

**) Auf optischem Gebiete geben sich diese Schwankungen als Tyndall'sches Phänomen (Kritische Opaleszenz von Gasen und binären Flüssigkeitsgemischen, sowie blaue Farbe des Himmels) zu erkennen: M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1907, S. 1057; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908; Phil. Mag. 23, 165, 1912; Bull. Acad. Cracovie 1911, S. 493 (bezüglich der anhangsweise mitgeteilten Überlegungen habe ich meine Meinung geändert); A. Einstein, Ann. d. Phys. 33, 1275, 1910; H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Comm. Leyden № 104, S. 15, 1908; W. H. Keesom, Ann. d. Phys. 35, 591, 1911; Wo. Ostwald, Ann. d. Phys. 36, 848, 1911; L. Ornstein u. F. Zernike, Amsterd. Proc. 17, 793, 1914; F. Zernike, Dissertation Groningen 1914; R. Fürth, Wien. Ber. 124, 577, 1915; H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig 1916 p. 42; C. W. Oseen, Phys. ZS. 17, 233, 341, 1916.

Endlich müssen Abweichungen vom Exponentialgesetz bei dem Sedimentations-Gleichgewicht auftreten, welche sich ganz leicht aus der hydrostatischen Grundformel berechnen lassen, und zwar werden ~~diese Abweichungen~~ dieselben offenbar darauf hinwirken, diese Verteilung gleichmäßiger zu machen als es sonst der Fall wäre. //

Die Gesetze des osmotischen Druckes lassen sich daher in kolloiden Lösungen ebensowohl nach zwei Methoden erforschen, welche beide statistischer Natur sind: mittels Beobachtung der Größe der Konzentrationsschwankungen oder der Sedimentations-Verteilung im Schwerefeld. Erstere bietet jedoch den erheblichen Vorteil, dass sie auf jede Kolloide (mit sichtbaren Teilchen) Lösung anwendbar ist, während letztere nur für gleichkörnige ~~Resultate~~ Hydrosole ~~Lösungen~~ gute Resultate geben kann.

Anfangs schien es, als ob die Erfahrung dem widersprechen würde, indem Svedberg und Inouye sowie Westgren mittels der Schwankungsmethode an einer ganzen Menge verschiedener kolloider Lösungen sehr bedeutende Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz konstatierten, während Westgren ~~ebenso~~ das exponentielle Gesetz bei der Sedimentation ganz gut bestätigt fand. So beträgt in einer Gold~~lösung~~sol (Radius $a = 91\,\mu\mu$) bereits bei einer Volum-Konzentration von nur 5.10^{-6} der Wert $\beta_0 = 0{\cdot}677$; in einer Gummiguttlösung ($a = 200\,\mu\mu$) war $\frac{\beta}{\beta_0} = 0{\cdot}405$ für eine Volum Konzentration $3{\cdot}8.10^{-4}$.

Andererseits hat aber Costantin in Perrin's Laboratorium bei Gummigutt Lösungen ($a = 330\,\mu\mu$) nach beiden Methoden bis zu weit größeren Konzentrationen vollständige Übereinstimmung mit der idealen Kompressibilität konstatiert und hat erst bei Volum-Konzentrationen von über $1/100$ eine merkliche Verminderung des β erhalten, welche die Existenz einer Abstoßungssphäre um die Gummigutt-Teilchen erweist, und zwar müsste letztere eine ~~die eine~~ solche Wirkung ausüben, als ob der Teilchenradius 1·7 mal größer wäre als in Wirklichkeit.

Durch die von Westgren unlängst hier in Göttingen ausgeführte Arbeit ist dieser Widerspruch endgiltig aufgeklärt worden, indem derselbe nachwies, dass die nach Svedberg'scher Methode mit Hilfe des Spaltultramikroskops ausgeführten Teilchenzählungen bei sehr hell leuchtenden Teilchen eine subjektive Fehlerquelle enthalten *), welche bei größerer Konzentration sehr stark ins Gewicht fällt und jene Abweichungen vorgetäuscht hatte, während die Zählungen, welche Westgren an einem zwischen Deckgläsern eingeschlossenen Präparat ausführte, noch für eine Gold~~lösung mit~~suspension ($a = 110\,\mu\mu$) von einer Konz. $= 2{\cdot}3.10^{-4}$ vollkommen normale Kompressibilität ergaben. Nach Analogie mit Costantin's Resultaten zu schließen, wären Anomalien tatsächlich erst bei etwa 50 mal größeren Konzentrationen zu erwarten, welche sich in reinen Hydrosolen Goldlösungen überhaupt kaum herstellen lassen dürften.

---

*) Undeutliche Definition des beleuchteten Volums infolge seitlicher Zerstreuung des Lichtes. Ob dies auch für die von Lorenz u. Eitel an Tabakrauch gefundenen Abweichungen gilt, ist wohl erst durch weitere Untersuchungen zu entscheiden. Litteraturnachweise siehe S. sowie die Zusammenstellung bei Th. Svedberg, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 10, 467, 1913.

33

Endlich müssen Abweichungen vom Gauss'schen Gesetz bei den Konzentrations-[illegible] auftreten, [illegible] Transformationen [illegible] und wenn [illegible] ~~[illegible]~~ [illegible] Verteilung [illegible] zu machen als es [illegible] der Fall wäre.

Die [illegible] der [illegible] kann mit [illegible] in [illegible] Lösungen [illegible] nach [illegible] statistischer Natur sind: [illegible] Beobachtung der Konzentrationsschwankungen oder der [illegible]-Verteilung im [illegible]. [illegible] der [illegible] Teil, dass sie auf [illegible] [illegible] für [illegible] ~~[illegible]~~ Lösungen gute Resultate geben können.

[illegible] ob die Erfahrung [illegible] Svedberg und Zsigmondy sowie Westgren [illegible] Schwankungen [illegible] an einer ganzen Reihe verschiedener kolloider Lösungen [illegible] ~~[illegible]~~ von Boyle'schen Gesetz konstatiert, während Westgren ~~[illegible]~~ [illegible] Gesetz bei [illegible] ganz gut bestätigt fand. ~~[illegible]~~ So [illegible] ~~[illegible]~~ einer Goldlösung (Radius $a =$ ~~[illegible]~~ $\mu\mu$) [illegible] bei einer ~~[illegible]~~ Volum-Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ den Wert $\beta_0 = 0.677$; ~~[illegible]~~ einer Gummiguttlösung ($a = 200\,\mu\mu$) war ~~[illegible]~~ $\beta/\beta_0 = 0.405$ für eine Volum-Konzentration $13 \cdot 10^{-7}$.

[illegible] hat aber Costantin in Perrin's Laboratorium bei Gummigutt-Lösungen ($a = 350\,\mu\mu$) [illegible] für [illegible] Konzentrationen vollständige Übereinstimmung mit der [illegible] konstatiert und hat [illegible] Volum-Konzentrationen von über 400 [illegible] Verminderung des β erhalten, welche die [illegible] einer [illegible] an die Gummigutt-Teilchen [illegible], ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ (mit einer [illegible]) als ob die Teilchen etwa 1.7 mal grösser wären als in Wirklichkeit.

Dass die von Westgren [illegible] (hier in Göttingen) angeführte Arbeit ist [illegible] [illegible] Svedberg [illegible] [illegible] Teilchenzählungen eine [illegible] ~~[illegible]~~*) welche bei grösseren Konzentrationen [illegible] [illegible] Abweichungen [illegible] die Zählungen, welche Westgren an [illegible] [illegible] [illegible] auch für eine Goldlösung ~~[illegible]~~ ($a = 40\,\mu\mu$) von etwa Konz. $= 2.3 \cdot 10^{-7}$ vollkommene normale [illegible] ergeben. [illegible] mit Costantin's Resultaten [illegible] [illegible] bis etwa 50 mal grösseren Konzentrationen [illegible] in Goldlösungen überhaupt kaum [illegible] können [illegible].

*) ~~[illegible]~~ [illegible] [illegible] Lorenz u. Eitel [illegible] Th. Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 464, 1913.

Das bisher Besprochene bezog sich auf die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze, welche natürlicherweise vor Allem die damit zusammenhängenden Erscheinungen der Schwankungsgrösse beeinflussen müssen. Wie steht es aber nun um die Erscheinungen der Schwankungsgeschwindigkeit, der Brown'schen Bewegung und der Diffusion, in welchen der zeitliche Verlauf in Frage kommt? Selbstverständlich müssen sich jene Abweichungen auch hier fühlbar machen, aber ausserdem muss in konzentrierten Lösungen noch ein zweiter Faktor eine Rolle spielen: eine Vermehrung des Reibungskoeffizienten. Am leichtesten lassen sich diese Verhältnisse bei der Diffusion übersehen und leicht auch die Abhängigkeit des Koeffizienten D von der Konzentration voraus berechnen, falls jene Abweichungen quantitativ bekannt wären. Falls nämlich in erster Näherung gesetzt wird:

$p = A\varphi(1+\alpha\varphi)$ und $\mu = \mu_0(1+\beta\varphi)$, wo φ die Volumkonzentration bedeutet, so muss offenbar gelten: $D\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x}$, somit $D = D_0\frac{1+2\alpha\varphi}{1+\beta\varphi} \approx D_0[1+(2\alpha-\beta)\varphi]$. ---- (60)

Parallel damit müssen natürlich auch Abänderungen in den Formeln für Brown'sche Bewegung und für die Konzentrations-Schwankungs-Geschwindigkeit Platz greifen, nachdem dies die mit der Diffusion äquivalenten mikroskopischen Vorgänge sind.

Es ist das noch ein weites Forschungsgebiet, von dessen Bearbeitung man für die Kolloidlehre die wichtigsten Resultate erhoffen kann, da die Theorie hier einen relativ einfachen und direkten Weg zur Erkenntnis der Art und Grösse der zwischen den Kolloid-Teilchen wirkenden Kräfte eröffnet hat. Von der näheren ~~Erkenntnis~~ Erforschung des Mechanismus dieser Kräfte, sowie der verschiedenen Umstände, welche deren Auftreten beeinflussen, hängt ja unter Anderem auch ein vollständiges Verständnis der Koagulationserscheinungen ab, mit denen wir uns im folgenden Teil beschäftigen werden.

III. Theorie der Koagulationskinetik.

[Vor diesem Vortrag hielt Prof. R. Zsigmondy einen Experimentalvortrag über Koagulation von Kolloiden, mit besonderer Berücksichtigung des kolloiden Goldes. Dabei wurden an schönen hochroten Goldlösungen unter Anderem folgende Erscheinungen demonstriert: die Farbänderung rot-violett, welche als makroskopisches Kennzeichen der Koagulation dient, die koagulierende Wirkung von Elektrolytzusätzen, deren Konzentration einen gewissen Schwellenwert überschreitet, die Wirkungslosigkeit geringerer Zusätze desselben Stoffes, die Wirkungslosigkeit von Nichtelektrolyten, die Verlangsamung des Koagulationsvorganges bei Verdünnung der Goldlösung. Hierauf folgte der folgende Vortrag.]

1. Allgemeine Grundlagen der Theorie.

Angeregt durch Herrn Prof. R. Zsigmondy, welcher mir von seinen schönen Experimental-Untersuchungen über Koagulation von Goldlösungen und den dabei auftretenden theoretischen Problemen briefliche Mitteilung gemacht hatte, habe ich eine mathematische Theorie der Koagulationskinetik ausgearbeitet, welche eine spezielle Anwendung der im Vorhergehenden entwickelten Theorie der Brown'schen Bewegung bildet, und diese möchte ich Ihnen heute in einem ganz kurzen Abriss vorlegen.*)

Von vornherein seien jedoch zwei einschränkende Bemerkungen vorausgeschickt:

1). Meine Theorie beansprucht nicht, als vollständige Aufklärung der inneren ~~Ursa~~ Ursachen der Koagulation, d. h. der hiebei in Wirkung tretenden elektrischen oder kapillaren Kräfte, der Natur der elektrischen Doppelschichte auf der Oberfläche der Kolloid-Teilchen u. s. w., zu gelten. Es ist eine sozusagen formale Theorie, aufgebaut auf einer mir von Prof. Zsigmondy vorgeschlagenen Annahme (betreffs des Mechanismus der Koagulation), wonach sich jene Kräfte durch eine Wirkungssphäre vom Radius R ersetzen lassen, derart dass die Brown'sche Bewegung der Teilchen ungehindert vor sich geht, solange die Entfernung ihrer Mittelpunkte grösser ist als R, ~~[illegible]~~ dass jedoch zwei Teilchen sofort aneinander haften bleiben müssen, sobald ihre Mittelpunkts-Entfernung auf R herabsinkt.

2). Eben infolge dieser Annahme bezieht sich diese Theorie eigentlich direkt nur auf einen Grenzfall der Koagulations-Kinetik, d. i. die ~~vollständig~~ rasche irreversible Koagulation, wie sie bei grösseren Elektrolytkonzentrationen zustande kommt. Ich glaube, dass man sie mittels gewisser Modifikationen teilweise auch auf die langsame Koagulation ausdehnen kann, welche durch geringen (Elektrolytzusatz hervorgerufen wird.) ~~bei~~ die elektrische Doppelschicht nicht vollständig entladen~~d~~ den. Aber die Erscheinungen des reversiblen Koagulations-Gleichgewichts, welche z. B. Sven Odén an Schwefelhydrosolen studiert hat, gehen über den Geltungsbereich dieser Theorie ~~selbstverständlich~~ vorläufig noch weit hinaus. Sie bildet also selbstverständlich nicht eine allseitige Aufklärung des ganzen Problems, sondern nur einen ersten Schritt (seitens theoretischer ~~Spekulation~~ Begründung) auf diesem noch vollständig unbebauten Gebiete.

Vor Allem lassen sich schon daraus gewisse Schlüsse ziehen, dass die Koagulation in unserer Theorie auf die Brown'sche Molekularbewegung und auf die Existenz einer Wirkungssphäre R zurückgeführt wird, denn als Variable, von welchen der Koagulationsverlauf abhängt, kommen somit ~~da~~ nur folgende drei in Betracht: der Radius R, die Teilchenzahl pro Volumeinheit n_0 und die Diffusionskonstante D, deren Dimensionen gegeben werden durch das Schema: $D \sim \frac{l^2}{t}$; $n_0 \sim \frac{1}{l^3}$; $R \sim l$. Da also die Dimension der Zeit nur in D vorkommt,

*) Eine ausführlichere Darstellung wird in der Zeitschr. f. phys. Chem. veröffentlicht werden.

der Koagulationsverlauf aber von dem Maßstab der Zeit unabhängig sein muss, so folgt, dass derselbe notwendigerweise von dem Produkt Dt abhängen muss, d. h. die Zeit, welche zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades verstreichen muss, wird „caeteris paribus" umgekehrt proportional sein mit D.

Da nun weiter wohl anzunehmen ist, dass der Radius R (bei Kolloidalem Gold und ähnlichen Hydrosolen) nur wenig mit der Temperatur veränderlich sein dürfte, wird der Einfluss einer Temperaturänderung nur in D zum Vorschein kommen, also wird die Koagulationsgeschwindigkeit proportional mit D wachsen, d.h. infolge der bekannten Formel (34) für D, annähernd umgekehrt proportional der Viskosität μ. Dies scheint auch tatsächlich, einer freundlichen Mitteilung von Prof. Zsigmondy zufolge, der Fall zu sein.

2. Berechnung der Wirkung eines Adsorptionskerns.

Gehen wir nun zur detaillierten Berechnung über. Es fragt sich: Sind n_0 Teilchen zur Zeit $t=0$ in der Volumeinheit vorhanden, wie groß wird zur Zeit t die durchschnittliche Anzahl (n_1) derjenigen Teilchen sein, welche bis dahin mit keiner Wirkungssphäre R in Berührung gekommen sind? Diese [illegible] werden nämlich die ~~der Anzahl der~~ noch zur Zeit t unkoagulierten Einzelteilchen ~~entsprechen~~ sein. Greifen wir, anstatt den Teilchenschwarm zu betrachten, ein einzelnes Teilchen heraus, so wird die Wahrscheinlichkeit $W_1(t)$, dass dasselbe bis zur Zeit t von ~~mit~~ keinem zweiten berührt worden sei, dem gesuchten [illegible] Prozentsatz der dann noch frei gebliebenen Einzelteilchen entsprechen:

$$\frac{n_1}{n_0} = W_1(t)$$

Die Berechnung von $W_1(t)$ wäre verhältnismäßig einfach, wenn das hervorgehobene Teilchen einen unbeweglichen [illegible] Adsorptionskern bilden würde, so dass nur die Zusammenstöße der übrigen mit dem gerade hervorgehobenen in Betracht kämen, ohne dass aber bei einem Zusammenstoß zweier der nicht hervorgehobenen untereinander eine Verbindung einträte.

Dann können wir uns nämlich auf den in der vorigen Vorlesung besprochenen Äquivalenzsatz berufen, demzufolge die durchschnittliche Anzahl der innerhalb eines Zeitraumes $t \ldots t+dt$ zum ersten Male an eine gewisse Fläche stoßenden Teilchen sich nach der gewöhnlichen makroskopischen Diffusionstheorie berechnen lässt, ~~[illegible]~~ indem man ~~annimmt, dass in jener Fläche vom Moment $t=0$ angefangen, die konstante Konzentration Null aufrecht erhalten wird.~~

~~Es handelt sich dann also um die Aufgabe~~ die Verteilung innerhalb eines unendlich ausgedehnten Mediums [illegible] berechnet, welches ursprünglich überall gleiche Konzentration besitzt, in welchem aber, vom Zeitpunkt $t=0$ angefangen, auf der betreffenden Fläche ~~einer Kugelfläche R~~ die Konzentration Null [illegible]

aufrecht erhalten wird. Für den hier in Frage kommenden Fall, wo es sich um eine adsorbierende (vom Radius R) Kugelfläche handelt, haben wir die Rechnung durchgeführt und haben für die im Zeitraum dt ausgeschiedene Substanzmenge erhalten:

$$J\,dt = 4\pi D R c\left[1+\frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right]dt \qquad (61)$$

und für die vom Anfang an abgeschiedene Menge:

$$M = 4\pi D R c\left[t+\frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right] \qquad (62)$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir schon an dieser Stelle eine Annäherung einführen, indem wir das zweite Glied der rechten Seite, welches die $\sqrt{t}$ enthält, als unwesentlich weglassen. Das heisst, dass wir den Koagulationsverlauf in einem solchen Stadium studieren, wo die Zeit t groß ist gegenüber dem Werte $\frac{R^2}{D}$. Das Anfangsstadium, welches durch diese Bedingung ausgeschlossen wird, beläuft sich beispielsweise in Zsigmondy's Versuchen auf nur 10^{-4} bis 10^{-3} Sekunden. Im übrigen könnte man die Rechnung auch ohne jene Vernachlässigung weiterführen, erhält aber kompliziertere, praktisch gleichwertige Formeln.

Ersetzt man die Konzentration c durch die pro Volumeinheit entfallende Teilchenzahl ν_0, so wäre die Anzahl der pro Zeiteinheit an dem hervorgehobenen Adsorptionskern anklebenden Teilchen: $4\pi R D \nu_0$, und die Zeit

$$T = \frac{1}{4\pi R D \nu_0} = \frac{1}{\beta} \qquad (63)$$

welche wir weiterhin „Koagulationszeit" nennen wollen, würde dem Zeitpunkt entsprechen, wo durchschnittlich gerade ein Teilchen an dem hervorgehobenen haften bleibt.

3. Vervollständigte Berechnung der Koagulation

Nun ist aber unsere Rechnung in zweifacher Hinsicht zu verbessern:

1). Das hervorgehobene Teilchen führt an und für sich eine ähnliche Brown'sche Bewegung aus wie die übrigen, es kommt also für die Koagulation die relative Bewegung in Betracht. Diesbezüglich lässt sich nun leicht nachweisen, dass die Relativverschiebung zweier sich unabhängig voneinander bewegender Teilchen ebenso erfolgt, wie die gewöhnliche Brown'sche Bewegungsformel (1) angibt, nur mit dem Unterschied, dass der Diffusionskoeffizient D gleich der Summe der Koeffizienten der beiden Teilchen zu setzen ist. Allgemein gilt also für die Relativbewegung:

$$D_{ab} = D_a + D_b \qquad (64)$$

2). Unsere Formeln (61)(62) entsprechen dem Falle, wo die Zahl ν_0 der Teilchen in größerer Entfernung unverändert bleibt. In Wirklichkeit kleben sie aber nicht nur an dem hervorgehobenen, sondern auch untereinander an. Von der Anzahl $4\pi D R \nu_0$ sind also jene wegzustreichen, welche schon vor der Zeit t koaguliert sind, somit ist die Zahl ν_0 durch die Zahl ν_1 der zur Zeit t noch existierenden Einzelteilchen zu ersetzen. Ebenso kommen

als ~~Ad~~ Adsorptionskerne,)
(wenn es sich um die ~~Bildung der Doppelteilchen handl~~ Vereinigung von einfachen zu Doppelteilchen handelt, ~~nur~~ nicht sämmtliche ν_0 sondern nur die noch freien Teilchen ν_1 in Betracht.

Somit erfolgt die Abnahme der Gesammtzahl der Einzelteilchen nach der Formel:

$$\frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi R D_{11} \nu_1^2 \qquad \text{--- . --- — (65)}$$

welche genau der Kinetik einer bimolekularen chemischen Reaktion entspricht und durch Integration liefern würde:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi R D_{11} \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t} \qquad \text{--- - (66)}$$

Dazu ist aber eine wichtige Ergänzung hinzuzufügen. Es wirken ja auch die bereits gebildeten Doppelteilchen, dreifachen Teilchen u.s.w. als Koagulationskerne und als Koagulationsmaterial weiter, allerdings in einer Weise, welche sich nicht mehr so leicht genau berechnen lässt, da die Gestalt der mehrfachen Teilchen nicht kugelförmig ist. Bezeichnen wir die augenblickliche Anzahl der m fachen Teilchen mit ν_m, so gelten offenbar Gleichungen von der Gestalt:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_1}{dt} &= -D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - \dots \\
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_2}{dt} &= \tfrac{1}{2} D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{22} R_{22} \nu_2^2 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - \dots \\
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_3}{dt} &= D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - D_{33} R_{33} \nu_3^2 - \dots \\
&\text{- - - - - - - - u.s.w.}
\end{aligned}\right\} \text{--- (67)}$$

Wären nun die Teilchen kugelförmig, so wäre deren Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional ihrem ~~dem~~ Radius, also wie wir ~~ohnehin~~ mit Rücksicht auf die später zu besprechenden Versuchsresultate annehmen wollen, auch umgekehrt proportional dem Wirkungsradius R, und man hätte allgemein:

$$D_{ik} R_{ik} = (D_i + D_k)\,\frac{R_i + R_k}{2} = \frac{DR}{2}(R_i + R_k)\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k}\right) = \frac{DR}{2}\,\frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k}$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also: $D_{ik} R_{ik} = 2DR$ - - - - - (68)

und zur Vereinfachung der Rechnungen wollen wir diesen Wert allgemein einführen, da er in dem Anfangsstadium der Koagulation, wo nur Einzelteilchen in Betracht kommen, genau gilt und in den späteren Stadien immerhin eine ziemliche Annäherung darstellen dürfte. Machen wir diese Annahme, ~~und~~ ~~Bezeichnen wir somit zur Abkürzung den Wert $4\pi D R \nu_0$ mit β~~, so lässt sich das Gleichungssystem in ganz überraschend einfacher Weise integriren. Man erhält nämlich für die Gesammtzahl der Teilchen

$$\Sigma \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots = \frac{\nu_0}{1 + \beta t} \qquad \text{- - - - - - (69)}$$

wo zur Abkürzung $4\pi D R \nu_0 = \beta$ gesetzt ist, ferner werden die Anzahlen der einfachen, doppelten, dreifachen u.s.w. Teilchen:

als (Ultra-Gesamtmikronen) wenn es sich um die Bildung ~~der Doppelteilchen durch~~ Vereinigung von zwei Teilchen zu Doppelteilchen handelt, nicht Einzelteilchen ... Doppelteilchen. Somit erfolgt die Abnahme der Gesamtzahl der Einzelteilchen nach der Formel:

$$\frac{d\nu}{dt} = -4\pi R D_1 \nu^2 \qquad (65)$$

welche genau der Kinetik einer bimolekularen chemischen Reaktion entspricht und deren Integration liefert:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1+4\pi R D_1 \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+8\pi D R \nu_0 t} \qquad (66)$$

Dies ist aber eine wichtige Ergänzung hinzuzufügen. Es verbinden sich ja auch die bereits gebildeten Doppelteilchen, dreifachen Teilchen u.s.w. als Koagulationskerne und als Koagulationsmaterial unter, allerdings in einer Weise, welche sich nicht so leicht genau berechnen lässt, da die Gestalt der mehrfachen Teilchen nicht kugelförmig ist. Bezeichnen wir die Anzahl der einfachen Teilchen mit ν_1, so gelten offenbar Gleichungen von der Gestalt:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_1}{dt} &= -D_{11}R_{11}\nu_1^2 - D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - \dots\\
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{1}{2}D_{11}R_{11}\nu_1^2 - D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{22}R_{22}\nu_2^2 - D_{23}R_{23}\nu_2\nu_3 - \dots\\
\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_3}{dt} &= D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - D_{23}R_{23}\nu_2\nu_3 - D_{33}R_{33}\nu_3^2 - \dots\\
&\text{u.s.w.}
\end{aligned}\right\} \qquad (67)$$

Wären nun die Teilchen kugelförmig, so wäre deren Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional dem Radius, also wie wir ~~...~~ mit Rücksicht auf die später zu besprechenden Versuchsresultate annehmen wollen, auch umgekehrt proportional dem Wirkungsradius R, und man hätte allgemein:

$$D_{ik}R_{ik} = (D_i+D_k)\frac{R_i+R_k}{2} = \frac{DR}{2}\left(\frac{1}{R_i}+\frac{1}{R_k}\right)(R_i+R_k) = \frac{DR}{2}\frac{(R_i+R_k)^2}{R_iR_k}$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also: $D_{ik}R_{ik} = 2DR$ ——— (68)

und zur Vereinfachung der Rechnungen wollen wir diesen Wert allgemein einführen, da er in den Anfangsstadien der Koagulation, wo nur Einzelteilchen in Betracht kommen, genau gilt und in den späteren Stadien immerhin eine ziemliche Annäherung darstellen dürfte. Nehmen wir diese Annahme an ~~und bezeichnen wir somit zur Abkürzung den Wert $4\pi DR\nu_0$ mit β~~, so lässt sich das Gleichungssystem in ganz überraschend einfacher Weise integrieren. Man erhält zunächst für die Gesamtzahl der Teilchen

$$\Sigma\nu = \nu_1+\nu_2+\nu_3+\dots = \frac{\nu_0}{1+\beta t} \qquad (69)$$

wo zur Abkürzung $4\pi DR\nu_0 = \beta$ gesetzt ist; ferner erhalten die Anzahlen der einfachen, doppelten, dreifachen u.s.w. Teilchen:

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{\nu_0}{[1+\beta t]^2} \\ \nu_2 &= \frac{\nu_0 \beta t}{[1+\beta t]^3} \\ \nu_3 &= \frac{\nu_0 (\beta t)^2}{[1+\beta t]^4} \quad \text{u.s.w.} \end{aligned}\right\} \quad (70)$$

Offenbar hängt also der zeitliche Verlauf der Koagulation nur von dem Werte der früher definierten „Koagulationszeit" $T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi D R \nu_0}$ ab, welche gemäß unserer jetzigen, verbesserten Formel dem Moment entspricht, wo die Gesamtzahl aller Teilchen auf die Hälfte, die Anzahl der Einzelteilchen auf $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen herabgesunken ist, während die Anzahl der m fachen Teilchen $\frac{\nu_0}{2^{m+1}}$ beträgt.

Ein anschauliches Bild des Koagulationsverlaufes gibt die graphische Darstellung Fig. 4, aus der man sieht, wie die Kurven $\nu_2, \nu_3, \dots \nu_m$, von Null ansteigend, in immer späteren Momenten (nämlich zur Zeit $t_{max} = \frac{m-1}{2} T$) Maximalwerte erreichen; wie von vornherein zu erwarten war, nimmt das Verhältnis der mehrfachen zu den einfachen Teilchen mit wachsender Zeit fortwährend zu, indem hiefür gilt:

$$\frac{\nu_2 + \nu_3 + \dots}{\nu_1} = \beta t$$

Fig. 4.

4. Vergleich mit Versuchen von Prof. R. Zsigmondy.

Das einzige experimentelle Material, dessen Bedeutung keinerlei Zweifel unterliegt und das als direkte Kontrolle der obigen Theorie dienen kann, sind bisher die von Prof. R. Zsigmondy ausgeführten Zählungen*), welche an sehr gleichkörnigen Goldlösungen angestellt waren und sich nur auf die Einzelteilchen bezogen, welche durch ihre Färbung und ihren geringeren Glanz von mehrfachen Teilchen deutlich zu unterscheiden waren.

Zum Vergleich seien einige von Zsigmondy angegebene Versuchsreihen angeführt, nebst den aus der Formel (70)$_1$ berechneten β Werten und den aus dem Mittelwert zurückerrechneten Teilchenzahlen ν_1 (in relativem Maß ausgedrückt)

Curve D: $n_0 = 0{\cdot}80 \cdot 10^{10}$; $r = 13{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

t (Sek.)	ν_1 gef	β	ν_1 ber
0	1·93		1·93
2	1·42	(0·083)	1·71
10	1·17	0·0286	1·14
20	0·75	0·0302	0·76
30	0·52	0·0309	0·53

Mittel $\beta = 0{\cdot}0299$; $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$

*) Dieselben werden von Prof. Zsigmondy als vorläufige Resultate angesehen; einen eingehenden Bericht über diese Untersuchung wird derselbe an anderem Orte veröffentlichen.

$$v_1 = \frac{v_0}{[1+\beta t]^2}$$

$$(70) \quad v_2 = \frac{v_0 \beta t}{[1+\beta t]^3}$$

$$v_3 = \frac{v_0 (\beta t)^2}{[1+\beta t]^4} \quad \text{u. s. w.}$$

Hierdurch hängt also der zeitliche Verlauf der Koagulation nur von dem Werte der „Koagulationszeit" $T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi D R \nu_0}$ ab, welche gemäß unserer früheren, erwähnten Formel dem Moment entspricht, wo die Gesamtzahl aller Teilchen auf die Hälfte, die Anzahl der Einzelteilchen auf $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen herabgesunken ist, während die Anzahl der m-fachen Teilchen $\frac{\nu_0}{2^{m+1}}$ beträgt.

Ein anschauliches Bild des Koagulationsverlaufes gibt die graphische Darstellung Fig. 4, aus der man ersieht, wie die Kurven $\nu_2, \nu_3 \dots \nu_k$, von Null ansteigend, in immer späteren Momenten ~~Maximalwerte~~ (nämlich zur Zeit $t_{max} = \frac{k-1}{2} T$) Maximalwerte erreichen, ~~[illegible]~~ wie sie nachher wieder abnehmen; ~~[illegible]~~ das Verhältnis der mehrfachen zu den einfachen Teilchen mit wachsender Zeit fortwährend zu, indem dafür gilt:

$$\frac{\nu_2 + \nu_3 + \cdots}{\nu_1} = \beta t$$

Fig. 4.

4. Vergleich mit Versuchen von Prof. R. Zsigmondy.

Das einzige experimentelle Material, dessen Verwertung behufs Vergleich möglich ist und das als direkte Kontrolle der obigen Theorie dienen kann, sind bisher die von Prof. R. Zsigmondy ausgeführten Zählungen*) welche an sehr gleichförmigen Goldlösungen angestellt wurden und sich nur auf die (durch ihre Färbung und ihren geringen Glanz von mehrfachen Teilchen deutlich zu unterscheidenden) Einzelteilchen beziehen.

Zum Vergleich seien einige von Zsigmondy angegebene Versuchsreihen angeführt, welchen die aus der Formel (70) berechneten β-Werte und die aus dem Mittelwert zurückberechneten Teilchenzahlen ν_1 (in relativem Maß angegeben) beigefügt sind.

Reihe a): $n_0 = 0.20 \cdot 10^{10}$; $R = 13.4 \cdot 10^{-7}$

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1.93		1.93
2	1.82	(0.083)	1.91
10	1.17	0.0286	1.74
20	0.75	0.0302	0.76
30	0.52	0.0309	0.53

Mittel $\beta = 0.0149$; $\frac{R}{\rho} = 1.40$

*) Dieselben wurden von Prof. Zsigmondy als vorläufige Resultate angegeben; einen eingehenderen Bericht über diese Untersuchung wird derselbe an anderem Orte veröffentlichen.

Versuch E: $\nu_0 = 0{\cdot}552 \cdot 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$

t	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1·97		1·97
2	1·35	(0·105)	1·65
5	1·19	(0·058)	1·31
10	0·89	0·0490	0·93
20	0·52	0·0475	0·54
40	0·29	0·0403	0·25

Mittel: $\beta = 0{\cdot}0456$; $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$

Versuch F: $\nu_0 = 0{\cdot}27 \cdot 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$

t	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1·97		1·97
3	1·56	(0·040)	1·76
20	1·02	0·0195	1·04
40	0·66	0·0183	0·64
"	0·76	(0·0153)	"
60	0·44	0·0187	0·44
80	0·49 (?)	(0·0126)	0·31

Mittel: $\beta = 0{\cdot}0188$; $\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$

Dass die Werte für 2–5 Sekunden stärker abweichen,*) kann wohl nicht Wunder nehmen. Die Vernachlässigung des $\sqrt{t}$ Gliedes im Anfangsstadium ist dafür nicht verantwortlich, wie eine genauere Berechnung zeigt, auch kommt die betreffs der Wirkung mehrfacher Teilchen angedeutete Unsicherheit nicht in Betracht, da in diesem Gebiet beide Formeln (66) (70) nahe übereinstimmende Werte geben, aber zweifellos müssen die unvermeidlichen Versuchsfehler gerade bei so kurzen Zeiten sehr ins Gewicht fallen. Die Anwendung der langwierigen Zählmethode zur Kontrolle so rasch verlaufender Prozesse hat Zsigmondy überhaupt nur durch einen Kunstgriff ermöglicht, indem er in den angegebenen Momenten die Lösung mit einem die weitere Koagulation verhindernden Schutzkolloid versetzte, doch ~~ist dessen Wirkung~~ dürfte dasselbe wohl nicht momentan in Wirkung treten.

Im Allgemeinen kann man die Übereinstimmung in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten gerade als genügend betrachten. Eine weitere Kontrolle der ~~Richtigkeit~~ Berechtigung unserer theoretischen Annahmen bildet die Berechnung des Verhältnisses des Wirkungsradius R zum Teilchenradius a, auf Grund der aus (34) und (63) folgenden Formel:

$$\frac{R}{a} = \frac{3\beta\mu}{2\nu_0}\,\frac{N}{HT} \qquad (71)$$

Das allgemeine Ergebnis, dass die Wirkungssphäre von der Größenordnung des Teilchendurchmessers ist, erscheint durchaus plausibel und rechtfertigt a posteriori die von uns angewendete Rechnungsmethode. Würden die Teilchen erst bei unmittelbarer Berührung aneinander haften bleiben, so müsste $R = 2a$ sein, somit würde sich die Wechselwirkung zweier Teilchen gemäß E und F erst bei unmittelbarer Annäherung bemerklich machen. Dass $R < 2a$ sei, wie die Reihe D folgen lässt, ist allerdings theoretisch nicht zulässig. Doch würde, wie wir später noch näher ausführen werden, ein solches Resultat bei einer unvollständigen Entladung der elektrischen Doppelschicht infolge zu geringen Elektrolytzusatzes zum Vorschein kommen und es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, dass in jener Versuchsreihe eine die Koagulation in ähnlicher Weise verlangsamende zufällige Verunreinigung im Spiel war.

Jedenfalls scheint die Schlussfolgerung sicher zu sein, dass sich Zsigmondy's Messungen mit der hier entwickelten Diffusionstheorie der Koagulation in angenäherte Übereinstimmung

*) Die eingeklammerten Zahlen, von denen man annehmen darf, dass sie durch Versuchsfehler beeinflusst sind, wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

Versuch E: $v_0 = 0.552 \cdot 10^{10}$; $n = 25.2 \cdot 10^{-7}$

t	v_{gef}	β	v_{ber}
0	1.97		1.97
2	1.35	(0.105)	1.63
5	1.19	(0.058)	1.31
10	0.89	0.0490	0.93
20	0.52	0.0475	0.54
40	0.29	0.0403	0.25

Mittel: $\beta = 0.0456$; $\frac{R}{a} = 3.12$

Versuch F: $v_0 = 0.27 \cdot 10^{10}$; $n = 25.2 \cdot 10^{-7}$

t	v_{gef}	β	v_{ber}
0	1.97		1.97
3	1.56	(0.040)	1.76
20	1.02	0.0495	1.04
40	0.66	0.0383	0.67
"	0.76	(0.0153)	"
60	0.44	0.0387	0.44
80	0.44 (?)	(0.0426)	0.31

Mittel: $\beta = 0.0389$; $\frac{R}{a} = 2.63$

Dass die Werte für 2–5 Sekunden stärker abweichen, kann wohl nicht Wunder nehmen.*) Die [illegible]

[illegible]

*) [illegible]

bringen lassen, wenn man die Existenz von Anziehungssphären von der Grössenordnung des Teilchendurchmessers annimmt, und das scheint mir in Anbetracht der vollständigen Unwissenheit, in der wir uns bisher betreffs des Mechanismus der Koagulation befanden, immerhin ein recht bemerkenswertes Resultat zu sein.

5. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es liegt die Frage nahe, ob der Mechanismus der Koagulation nicht mit ~~denjenigen~~ jenem der chemischen Kinetik verwandt ist, und ob unsere Theorie nicht vielleicht einen Weg zu einem kinetischen Verständnis chemischer Reaktionsprozesse eröffnet. Darüber wird uns ein charakteristisches Zahlenbeispiel am besten orientiren: Nehmen wir den kleinsten theoretisch möglichen Wert des Wirkungsradius $R = 2a$ so ergibt die (von der Art der Teilchen unabhängige) Formel (71) die Beziehung

$$T = \frac{3}{4} \frac{N}{HT} \frac{\mu}{\nu_0}$$

und es ergibt sich, dass $\nu_0 = \frac{1}{3} . 10^{-12} N$, also dass die Konzentration nur $\frac{1}{3} 10^{-9}$ Norm. betragen kann, ~~damit~~ wenn die Koagulationszeit eine Sekunde sein soll. Konzentrationen, wie sie bei chemischen Reaktionsversuchen meist angewendet werden, würden also einen sozusagen momentanen Reaktionsverlauf bedingen; die Grössenordnung der chemischen Reaktionszeit ist eine millionen bis billionenmal grössere.

Das ist leicht zu verstehen: bei chemischen Prozessen genügt es eben nicht, dass zwei Moleküle zusammenstossen, um die Reaktion zu bewirken, sondern sie müssen in bestimmter Weise zusammenstossen. Von allen Zusammenstössen ist im Allgemeinen nur ein verschwindend geringer Bruchteil wirklich wirksam — und darin scheint mir ein wesentlicher Unterschied gegenüber der ~~unmittelbaren~~ „raschen" Koagulation zu liegen, welche im Obigen behandelt wurde. Bei letzterer rührt die Hemmung nur von der Langsamkeit der Diffusion her; bei der chemischen Kinetik kommt dagegen in erster Linie die Hemmung in Betracht, welche die Reaktion beim Zusammenstoss der geeigneten Moleküle aus bisher unbekannten Gründen erfährt. Auch der enorme Temperatureinfluss bei der chemischen Kinetik weist auf einen wesentlichen Unterschied hin. Allerdings wird es gewiss auch Übergangsstadien geben, im Sinne der später noch zu besprechenden Erscheinungen der „langsamen" Koagulation, doch tritt jedenfalls bei der chemischen Kinetik ein hier nicht berücksichtigter Faktor wesentlich bestimmend hinzu.

Damit hängt wohl auch ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zusammen, dass nämlich chemische Reaktionen von den Gesetzen der Wertigkeit beherrscht werden, während bei Koagulation eine unbegrenzte Agglomeration stattfindet. Letztere lässt sich, wie

bringen lassen, wenn man die Existenz von Anziehungssphären von der Größenordnung der Teilchendimensionen annimmt, und das scheint mir in Anbetracht der vollständigen Unsicherheit, in der wir uns bezüglich der Elementarvorgänge der Koagulation befinden, immerhin ein recht bemerkenswertes Resultat zu sein.

5. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es liegt die Frage nahe, ob der Mechanismus der Koagulation nicht mit ~~derjenigen~~ jenem der chemischen Kinetik verwandt ist, und ob unsere Theorie nicht vielleicht einen Weg zu einem tieferen Verständnis chemischer Reaktionsprozesse eröffnet. Darüber wird man sich ein charakteristisches Zahlenbeispiel am besten orientieren: Nehmen wir den kleinsten theoretisch möglichen, von der Art der Teilchen unabhängigen Wert des Wirkungsradius $R = 2a$ an, so ergibt die Formel (71) die Verdoppelung

$$T = \frac{3}{4}\frac{N}{HT}\frac{\mu}{\nu_0}$$

und es ergibt sich, dass $\nu_0 = \frac{3}{4} \cdot 10^{-11} N$, also dass die Konzentration nur $\frac{1}{3} 10^{-9}$ Mol. betragen kann, wenn die Koagulationszeit eine Sekunde sein soll. Konzentrationen, wie sie bei chemischen Reaktionsprozessen meist angewendet werden, würden also einen enormen momentanen Reaktionsverlauf ~~bedingen~~ bedingen; die Größenordnung der chemischen Reaktionszeit ist eine millionen- bis billionenmal größere.

Das ist leicht zu verstehen: bei chemischen Prozessen genügt es eben nicht, dass zwei Moleküle zusammenstoßen, um die Reaktion zu bewirken, sondern sie müssen in bestimmter Weise zusammenstoßen. Von allen Zusammenstößen ist im Allgemeinen nur ein verschwindend geringer Bruchteil wirksam — und darin scheint mir ein wesentlicher Unterschied gegenüber der ~~chemischen~~ raschen Koagulation zu liegen, welche im Obigen behandelt wurde. Bei letzterer rührt die Hemmung nur von der Langsamkeit der Diffusion her; bei der chemischen Kinetik kommt dagegen in erster Linie die Hemmung in Betracht, welche die Reaktion beim Zusammentreffen der geeigneten Moleküle aus bisher unbekannten Gründen erfährt. Auch der enorme Temperatureinfluss bei der chemischen Kinetik weist auf einen wesentlichen Unterschied hin. Allerdings wird es gewiss auch Übergangsstadien geben, im Sinne der später noch zu besprechenden Erscheinungen der „langsamen" Koagulation, doch dürfte jedenfalls bei der chemischen Kinetik ein hier nicht berücksichtigter Faktor wesentlich bestimmend sein.

Damit hängt wohl auch ein charakteristischer Unterschied zusammen, dass nämlich chemische Reaktionen von der Seite der Viskosität beeinflusst werden, während bei Koagulation eine umgekehrte Abhängigkeit stattfindet. Letzteres lässt sich, wie

wir sahen, durch kugelige Anziehungsbereiche erklären, während ~~[illegible]~~ bei seiner Theorie des Dissoziations-Gleichgewichts sich schon Boltzmann seinerzeit genötigt sah, die Möglichkeit sphärischer Wirkungsgebiete zu verlassen und die Existenz gewisser „empfindlicher Bezirke" auf der Oberfläche der Atome anzunehmen, da sonst die Tatsache unerklärlich wäre, dass z.B. O_2, H_2, N_2-Moleküle als Doppelatome bestehen, ohne dass dreifache, vierfache Atome auftreten.*) ~~[illegible]~~

*) Vgl. z.B. L. Boltzmann, Gastheorie, II S. 213. Sonst hat Boltzmann's Theorie, welche sich nur auf den Zustand statistischen Gleichgewichts bezieht, nichts gemeinsam mit den hier behandelten Erscheinungen der irreversiblen Koagulation.

6. Verallgemeinerung für langsame Koagulation, Ähnlichkeitsgesetz.

Schliesslich möchte ich noch kurz bemerken, dass unsere Theorie geeignet erscheint, auch die Erscheinungen der „langsamen" Koagulation, welche bei sehr geringem Elektrolytzusatz eintreten, wenigstens in formaler Hinsicht zu umfassen. Es genügt zu diesem Zwecke die von vornherein plausible Annahme einzuführen, dass in diesem Falle — d.h. bei unvollständiger elektrischer Teilchen-Entladung — nur ein gewisser Bruchteil ε der Zusammenstösse verschiedener ~~[illegible]~~ Teilchen zur Verkettung derselben führt. Wie gross dieser Bruchteil ist, darüber wissen wir von vornherein nichts weiter, als dass er in hohem Grad von der Doppelschicht-Ladung abhängt; es wird sich aber zeigen, dass wir ihn „a posteriori" aus den empirischen Resultaten bestimmen können.

Unter dieser Annahme würden offenbar genau dieselben Formeln (69, 70) auch in diesem allgemeinen Falle gültig bleiben, mit dem einzigen Unterschied, dass überall das Glied βt durch $\varepsilon \beta t$ zu ersetzen ist. Es folgt also ohneweiters der wichtige Satz, dass die bei verschiedenen Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyten erhaltenen Koagulations-Kurven ähnlich ~~sind~~ sein müssen, in dem Sinne, dass sie durch eine entsprechende Änderung des Zeitmaßstabes zur Deckung gebracht werden können. Die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderlichen Zeiten sind also umgekehrt proportional dem Produkte $(\varepsilon \nu_0)$.

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulations-Kurven durch die Untersuchungen von H. Paine an $Cu(OH)_2$-Solen und teilweise auch jene von H. Freundlich u. N. Ishizaka an ~~Aluminium~~-$Al(OH)_3$-Solen empirisch konstatiert worden. Insbesondere hat Paine nachgewiesen, dass die Koagulationszeit, in Übereinstimmung mit unseren Formeln, umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Kolloids ist und dass sie umgekehrt proportional der 5 oder 6 ten Potenz der Elektrolytkonzentration variierte, was wir einer entsprechenden Änderung des Wirksamkeits-koeffizienten ε zuzuschreiben haben.

*) H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24, 1912; Kolloid ZS. 11, 145, 1912; H. Freundlich u. N. Ishizaka, Koll. ZS. 12, 230, 1913; N. Ishizaka, ZS. f. phys. Chem. 83, 97, 1913; ZS f. phys. Chem. 85, 398, 1913. Eine Weiterführung dieser Untersuchungen in der kürzlich erschienenen Arbeit von J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 63, (1916)

zu sehen, durch Vergleich derartiger Versuche erklären, während ~~[illegible]~~ bei ~~der~~ seiner Theorie der Dissoziations-Hautypothese auch schon Dolezalek*) genügend prüft ob, die Möglichkeit chemischer Wirkungsgesetze zu erklären und die Existenz gewisser „empfindlicher Punkte" auf der Oberfläche der Atome anzunehmen, da zwischen die Tatsache unverständlich wäre, dass z. B. O_2, H_2, N_2 – Moleküle als Doppelatome bestehen, ohne dass dreifache, vierfache Atome aufträten, ~~[illegible]~~

*) Vgl. z. B. Jahrbuch II S. 213, jedoch hat Dolezalek's Theorie sich nur auf den Zustand statistischen Gleichgewichts bezieht, nicht gewissermaßen auf den Verlauf der Erscheinungen der chemischen Reaktion.

6. Verallgemeinerung für langsame Koagulation, Schlussbetrachtungen.

Schliesslich möchte ich noch kurz bemerken, dass meine Theorie geeignet erscheint auch die Erscheinungen der „langsamen" Koagulation, welche bei sehr geringem Elektrolytgehalt eintritt, einigermassen in formaler Hinsicht zu umfassen. Es genügt zu diesem Zwecke die vorhin gemachte Annahme zu verallgemeinern, dass in diesem Falle – d. h. bei unvollständiger elektrischer Teilchen-Entladung – nur ein gewisser Bruchteil ε der Zusammenstöße ~~[illegible]~~ zwischen den Teilchen zur Verkettung derselben führt. Wie gross dieser Bruchteil ist, darüber wissen wir von vornherein nichts weiter, als dass er in hohem Grad von der Doppelschicht-Ladung abhängt; er wird sich aber zeigen, dass wir ihn „a posteriori" aus den empirischen Resultaten bestimmen können.

Unter dieser Annahme würden offenbar genau dieselben Formeln (39, 70) auch in diesem allgemeinen Falle gültig bleiben, mit dem einzigen Unterschied, dass überall der Wert βt durch $\varepsilon\beta t$ zu ersetzen ist. Es folgt also ein weiterer sehr wichtiger Satz, dass die bei verschiedenen Konzentrationen des Elektrolyts und des Kolloids erhaltenen Koagulationskurven ähnlich ~~sind~~ sein müssen, in dem Sinne, dass sie durch eine entsprechende Änderung des Zeitmasstabes zur Deckung gebracht werden können. Die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderlichen Zeiten sind also umgekehrt proportional dem Produkte ($\varepsilon\nu_0$).

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulations-Kurven durch die Untersuchungen von H. Paine an $Cu(OH)_2$-Solen und (teilweise auch) jene von H. Freundlich u. N. Ishizaka an ~~[illegible]~~- $Al(OH)_3$-Solen empirisch konstatiert worden. Insbesondere hat Paine nachgewiesen, dass die Koagulationszeit, in Übereinstimmung mit meiner Formel, umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Kolloids ist und dass sie umgekehrt proportional der 5 oder 6 ten Potenz der Elektrolytkonzentration variiert, was wir einer entsprechenden Änderung des Wahrscheinlichkeitskoeffizienten ε zuzuschreiben hätten. (N. Ishizaka, Zs f. phys. Chem. 83, 97, 1913.)

*) H. Paine, Kolloidchem. Beih. 5, 24, 1912; Kolloid Zs. II, 115, 1912; H. Freundlich u. N. Ishizaka, Koll. Zs. 12, 230, 1913; Zs f. phys. Chem. 85, 398, 1913; Eine Bestätigung dieser Untersuchungen in der Hinsicht enthalten Arbeit von J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 63, 191-

Letzteres kann aber natürlich kein allgemeines Gesetz sein, da bei stärkeren Zusätzen (in dem oben besprochenen Bereich der raschen Koagulation) die Koagulationsgeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration unabhängig wird. Sehr instruktiv sind in dieser Beziehung einige Zahlen, welche mir R. Zsigmondy gütigst mitgeteilt hat, wonach zur Erreichung eines bestimmten, an dem Farbumschlag Rot – Rot Violett kenntlichen Koagulationsgrades einer Goldlösung bei verschiedenen (Elektrolytkonzentrationen c (Millimol NaCl pro Liter) die nachstehenden Zeiten (T (Sekunden) erforderlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500
T	> 150	12	7,2	7	7	6	6,5	7,5	7 xx)

Ein dem Anfang dieser Messungsreihe angepasstes Potenzgesetz müsste natürlich bei höheren Konzentrationen vollständig versagen.

[Auch Freundlich's und Ishizaka's Messungen bestätigten, wie gesagt, das Ähnlichkeitsprinzip, und zwar in Bezug auf die Abhängigkeit vom Elektrolytzusatz, sonst sind sie aber zu einer quantitativen Kontrolle unserer Formeln nicht geeignet, da sie sich (wie auch Paine's Messungen) nicht auf die Teilchenzahlen selbst, sondern auf andere Grössen beziehen, wie Zähigkeit oder in anderen Untersuchungen gewisse Adsorptionserscheinungen, welche komplexerte und einstweilen unbekannte Funktionen der Zahl und Grösse der Teilchen (bezw. deren Aggregate) sind.

Macht man betreffs der Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchenzahl und -Grösse gewisse, ziemlich plausible Annahmen, so kann man die charakteristische, durch einen Wendepunkt gekennzeichnete Gestalt der Koagulationskurven Freundlich's ohneweiters erklären, doch kommen da zu viel hypothetische Elemente ins Spiel, als dass man von einer zahlenmässigen Kontrolle reden könnte und deshalb will ich auf diese Rechnungen hier nicht weiter eingehen.

Auch scheint es mir nicht rationell, aus derartigen Messungen die Differentialgleichung der Koagulations-Kinetik ableiten zu wollen, wie es Freundlich versucht, solange man nicht weiss, wie die Teilchenzahlen mit dem beobachteten Effekt zusammenhängen. Für erstere, nicht aber für den gemessenen Gesammt-Effekt ist eine einfache Gesetzmässigkeit zu erwarten. Dagegen sind derartige Messungen wohl geeignet, auf Grund des Ähnlichkeitsprinzipes hochinteressante Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten ε *) von der Art und Konzentration des Elektrolyten zu geben.

7. Theorie der Versuche Paine's.

Bei Paine's Versuchen lässt sich die mathematische Analyse noch weiter treiben, und die Sache scheint mir so interessant, dass ich sie noch kurz darstellen möchte. Paine bestimmte

*) Allerdings könnte auch R von der Elektrolytkonzentration abhängen. Formell ist das aber mit einer Änderung des ε gleichwertig.

xx) Die Abweichungen von 7 Sek. bei 50 bis 500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

(in dem oben besprochenen Bereich der „mittleren" Magnetisation

Lösungen kann aber natürlich kein allgemeines Gesetz sein, da bei stärkeren Lösungen) die Magnetisirungsfähigkeit von der Salzstoffconcentration unabhängig wird. Sehr interessante sind in dieser Beziehung einige Zahlen, welche mir [illegible] gütigst mitgetheilt hat, nach einer Berechnung seiner Versuchsresultate, an [illegible] Rot[?] - [illegible]. Magnetisirungsfähigkeit einer Lösung bei ~~[illegible]~~ (Salzstoffconcentration wechselnder ~~[illegible]~~ (Feldstärke ca. [illegible] pro Liter) ~~[illegible]~~ die nachstehenden Zahlen (T (Zahlen der) erfür deutlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500
T	1450	12	7,2	7	7	6	6,5	7,1	7 **)

Bei dem Anfang dieser Versuchsreihe angegebenen (Anfangswerte) Werthe [illegible] bei kleinen Concentrationen unsicher.

(auch Fremmlich's und Jahnke's Messungen bestätigten, wie gesagt, das [illegible] gewisser, und zwar in Bezug auf die Abhängigkeit vom Salzstoffgehalte, womit sich aber in einer quantitativen Wortstelle unserer Formeln nicht geeignet, da sich (wie auch Curie's Messungen) nicht auf die Teilchenzahlen selbst, sondern auf ~~[illegible]~~ an deren Salzen beziehen, wie Zähigkeit oder in andern Untersuchungen gewisse Adsorptionserscheinungen, welche Gerinnungen und unterhalb unbekannte Funktionen der ~~[illegible]~~ Zahl und Größe der Teilchen (ihrer Aggregation) sind.

Macht man betreffs der Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchenzahl und -Größe gewisse, einfach plausible Annahmen, so kann man die charakteristische, durch einen Wendepunkt ~~[illegible]~~ gekennzeichnete Gestalt der Magnetisirungscurven Fremmlich's ebensowohl erklären, doch kommen da so viel hypothetische Elemente ins Spiel, dass man von einer zahlenmäßigen Vorstellung der Formel und ihrer Konstanten auf diese Rechnungen hier nicht weiter eingehen.

Auch scheint es mir nicht rätlich, aus derartigen Messungen die Differential-Gleichung der Magnetisierungs-Theorie ableiten zu wollen, wie es Fremmlich versucht, solange man nicht weiß, wie die Teilchenzahlen mit dem beobachteten Effekt zusammenhängen. Bei weiteren, nicht aber für den genannten Tyndall?-Effekt ist eine einfache Gesetzmäßigkeit zu erwarten. Dagegen sind derartige Messungen wohl geeignet, auf Grund des Ähnlichkeitsprinzipes bemerkenswerte Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Viskosität[?] von der Art und Konzentration des Elektrolyten zu geben.*)

7. Theorie der Versuche Curie's.

Die Curie'schen Versuche lässt sich die nachstehende Analyse noch weiter treiben, und die Sache scheint mir so interessant, dass ich sie noch kurz darstellen möchte. Curie bestimmte

*) Allerdings könnte auch R von der Salzstoffconcentration abhängen. Formell ist das aber mit einer Änderung von C gleichwertig.

**) Die Abweichungen von 7 bei c = 50 bis 500 [illegible] liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

nämlich die Menge des koagulierten Niederschlages, welcher sich aus seinen Lösungen nach grosser Zeitdauer der Elektrolyteinwirkung absetzte, sobald die Lösung erhitzt oder aber eine Zeitlang umgerührt wurde. Die Wirkung der Erhitzung mag auf einem uns nicht bekannten, Temperatureinfluss beruhen, aber die Wirkung des Umrührens lässt sich leicht begreifen.

Denken wir uns nämlich die Flüssigkeit in scherende, lamellare Bewegung versetzt, so müssen die Teilchen, auch falls sie gar keine Brown'sche Bewegung ausführen würden, mitunter mit ihren Wirkungssphären ineinandergreifen und aneinander kleben bleiben. Die Grössenordnung dieses Faktors erkennen wir schätzungsweise, wenn wir uns den Mittelpunkt eines Teilchens, samt seiner Wirkungssphäre R, als feststehend vorstellen und berechnen, wie viel fremde Teilchenmittelpunkte im Falle lamellarer Strömung (längs der $z=0$ Ebene) in der Zeiteinheit diese Kugel R durchstossen würden.

Da die Geschwindigkeit im Abstand z gleich ist $z\frac{\partial u}{\partial z}$, wird der gesuchte Ausdruck für den Querschnitt der Kugel R:

$$2\nu\frac{\partial u}{\partial z}\iint z\,dy\,dz = \frac{4\nu}{3}R^3\frac{\partial u}{\partial z} \qquad (72)$$

Der relative Einfluss des Strömungsfaktors ist gegeben durch das Verhältnis dieses Ausdruckes zu der infolge der normalen Brown'schen Bewegungen sich anlegenden Menge $8\pi DR\nu$, welches beträgt:

$$\frac{1}{6\pi}\frac{\partial u}{\partial z}\frac{R^3}{D} = \frac{N}{HT}\mu a R^2\frac{\partial u}{\partial z} \qquad (73)$$

Die koagulierende Wirkung des Umrührens wächst also ganz ausserordentlich mit der Teilchengrösse; wird $R=2a$ angenommen, so würde z.B. bei einem Teilchenradius $a = 10\mu\mu$ ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z}=1$ nur eine Vermehrung der Koagulationsgeschwindigkeit um den Bruchteil 10^{-6} bewirken, während dieselbe bei einem Teilchenradius $a = 1\mu$ dadurch auf das Doppelte des Normalwertes gesteigert würde. Kurz gesagt: energisches Umrühren bewirkt rasche Koagulation der mikroskopischen Teilchen, lässt aber Submikronen und Amikronen unbeeinflusst.

Somit könnte man annehmen, dass in Paine's Versuchen alle Teilchen abgeschieden wurden, welche aus mehr als k Primärteilchen bestanden (wo k eine grosse Zahl ist), während der Rest, bestehend aus

$$\Sigma = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + \ldots (k-1)\nu_{k-1}$$

Primärteilchen, in Lösung blieb. Werden hierin unsere Formeln (70) eingesetzt, so ergibt sich für die nicht koagulierte Menge, bei Benützung der Abkürzung $\varepsilon\beta t = \alpha$, der Ausdruck:

$$\Sigma = 1 + \frac{(k+\alpha)^{k-1}}{(1+\alpha)^k}$$

welcher für grosse k gleichwertig ist mit:

$$\Sigma = 1 + \left[1 + \frac{1}{x}\right]e^{-\frac{1}{x}} \qquad (74)$$

wo x zur Abkürzung für die zur Zeit proportionale Grösse $x = \frac{\alpha}{\nu} = \frac{\varepsilon\beta t}{\nu}$ eingeführt ist.

(Eingegangen 13. September 1916)

Zeichnen wir uns diese theoretische Koagulationskurve auf, so überzeugen wir uns, dass sie tatsächlich ganz überraschend ähnlich mit den von Paine erhaltenen empirischen Kurven verläuft. Insbesondere muss eine gewisse Zeit, die „Inkubationszeit", verstreichen, bevor sich die Teilchen soweit vergrössern, dass überhaupt ein merklicher Niederschlag erhalten wird, dann tritt bei dem Werte $x = \frac{1}{3}$, $Z = 0{\cdot}801$ ein Wendepunkt auf und von da an verläuft die Kurve konvex nach abwärts, um sich asymptotisch der Zeitaxe anzuschmiegen. Der Unterschied besteht nur darin, dass der Übergang von der Inkubationszeit in die Koagulationskurve hier etwas allmählicher erfolgt als in Paine's Kurven und die scharfe unnatürliche Ecke derselben vermeidet.

Wenn man diese wenigen, bisher zu Gebote stehenden Kontrollversuche überblickt, gewinnt man wohl den Eindruck, dass die in Rede stehende Verallgemeinerung unserer, den Koagulationsmechanismus auf Brown'sche Bewegungen zurückführenden Theorie, dem Wesen der Sache entspricht, und man kann wohl hoffen, dass dieselbe sich als Wegweiser bei ~~st~~ weitergehenden Untersuchungen auf diesem, bisher der Mathematik ganz unzugänglichen Gebiete nützlich erweisen dürfte.

I

(=)

Do Senatu Akademickiego.

W sprawie rozdawania stypendyów Darczewskiego i Ayrose Grono Profesorów Wydziału filozoficznego postanowiło na posiedzeniu z dnia 28. listopada 1900 przedłożyć Senatowi Akademickiemu następujące wnioski:

I). O dalsze asygnowanie pobieranego dotychczas stypendyum na bieżący rok studyów uprasza:

1). Osiecki

III). O udzielenie stypendyum Dorszewskiego

upraszają:

~~1). Krupa~~	1). Krupa
~~2). Mączewski~~	2). Machowski
~~3). Skibiński~~	3). Mączewski
~~4). Szumborski~~	4).
~~5). Zatielski~~	

M. Smoluchowski

Drei Vorträge ---

I

Eine und dieselbe Erscheinung { makroskopisch: Diffusion; mikroskopisch { Brown'sche Mol. B.: Lebensgeschichte; Konzentr. Schwankg.: Volumelement }

Zusammenhang derselben = heutige Aufgabe

Brown'sche Bewegung

Endformel: $W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx$ — — — — — (1)

ohne Rücksicht auf spezielle Voraussetzungen falls Unabhängigkeit

1). „random walk" Pearson

$W_n(x) = \frac{dx}{\pi}\int_0^\infty \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda}\right)^n \cos qx\, dq = \sqrt{\frac{3}{2n\lambda^2\pi}}\, e^{-\frac{3}{2n\lambda^2}(x-x_0)^2} = (1)$

für $n = \frac{Ct}{\lambda}$ $D = \frac{c\lambda}{6}$

2). Weglänge $W(\lambda) = e^{-\frac{\lambda}{\lambda}}$

3). Allgemein $W(\lambda) = \varphi(\lambda)$ stetig, wahrscheinlich auch bei Existenz von Wahrscheinl.-Koppelung

∴ 4). Einfachstes Modell $\pm\delta$

	n = −3	−2	−1	0	1	2	3	4
m = 0				1				
1			$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$			
2		$\frac{1}{4}$		$\frac{2}{4}$		$\frac{1}{4}$		
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{1}{8}$	
4		$\frac{4}{16}$		$\frac{6}{16}$		$\frac{4}{16}$		$\frac{1}{16}$

$W(m) = \left(\frac{1}{2}\right)^m \binom{m}{\frac{m-n}{2}} = (1)$ für $m = \frac{t}{\tau}$, $n = \frac{x}{\delta}$, $\frac{\delta^2}{2\tau} = D$

5). Galton'sches Brett α). eine Kugel = Br. B.
β). Schaar $= e^{-x^2}$
γ). " von verschied. Ausgangspunkten = Diffusion

Diffusion

$u_t = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi)\, e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi$

erfüllt Dgl.: $\frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ falls $-\infty > \varphi(x) > +\infty$

also Diffusion = Superposition der Br. B., nicht so viel Cassetto!!

$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt$ entspricht d. Ähnlichkeitsgesetz d. Diffusion

Einwand: Teilchen sind unteilbar, also ist (1) nicht Verteilungsformel sondern Wahrscheinlichkeitsgesetz

Somit Diff. gibt nicht d. wirklichen Zustand sondern Durchschnittswert

Näheren Aufschluss über Abweichungen gibt d. Th. d. Konzentr. Schwankungen = mikrostatistische Analyse in festgelegten Volumelementen

{ Schwankungsgrösse; " geschwindigkeit }

I. Schwankungsgrösse: einfach berechenbar für abgeschlossenen Gleichgewichtszustand vor 12 Jahren: $W(n) = e^{-\nu}\frac{\nu^n}{n!}$

Svedberg:	n	0	1	2	3	4	5	6	7
Häufigkeit	beob.	112	168	130	69	32	5	1	1
Westgren Costan	berechnet	109·9	170·4	132·0	68·2	26·4	8·2	2·1	0·5

Abweichungen beweisen Existenz v. Kräften, darüber später

Mass d. Schwankungen früher $\left|\overline{\frac{n-\nu}{\nu}}\right| = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!}$ $(k \lessgtr \nu)$

jetzt $\overline{(n-\nu)^2} = \nu$

dagegen $\overline{n-\nu} = 0$

Wichtig: Schwankungsgrösse hängt nur ab von ν

Gestalt, Grösse d. Volums, d. Teilchen, Natur d. Mediums, Temp. sind dafür ganz gleichgiltig (teilweise von Svedberg kontrolliert)

dagegen wesentlich für:

Konz.-Schwankungsgeschwindigkeit

Dies wesentlich schwieriger, analog Br. B., bisher Ursache Br. B., also alle jene Umstände

? $W_n(+k)$

1). Unabh. d. Bewegungen d. Teilchen 2). gleiche Wahrsch. in ν heraus P, dann:

$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i}$

$\overline{A}_m = \sum W(n) A_m = \frac{e^{-\nu P}(\nu P)^m}{m!} = E_m$ Eintritt ⟺ Austritt

+k kommt zu stande durch A = 1 E = k+1; A = 2 E = k+2 etc

∴ $W_n(+k) = \sum_{i=0}^{n} A_i E_{i+k} = e^{-\nu P}\sum_{m=0}^{n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}$

$W_n(-k) = \sum \quad = e^{-\nu P}\sum_{m=k}^{n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}$

∴ $\overline{\Delta_n} = (\nu - n)P$

$\overline{\Delta^2} = 2\nu P$

mathem. Bedeutung von P: $P = \frac{1}{(2\sqrt{\pi D t})^3}\int dv \int e^{-\frac{(x-X)^2+\ldots}{4Dt}} dV = \frac{1}{(2\sqrt{\pi\ldots})^3}\int dv \int e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dV$

Svedberg: $= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_\beta^\infty e^{-y^2}dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1-e^{-\beta^2}\right]$ $\left(\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}\right)$

Westgren: $= e^{-2\alpha}\left[I_0(2\alpha) + I_1(2\alpha)\right]$ $I_n(t) = i^{-n}J_n(it)$ $\left(\alpha = \frac{a^2}{4Dt}\right)$

physik. Bedeutung von P: Diffusionsfaktor, also durchschn. Änderung stimmt

aber $\overline{\Delta^2}$ = Divergenz, hängt ab von t

$\lim_{t=\infty} \Delta^2 = 2\nu$

aber sonst „Wahrscheinlichkeits-Nachwirkung"

$\lim_{t=0} \Delta^2 = 0$

Svedberg Statistik Kontrolle: 1). $\overline{\Delta^2}$ empir. = 2·25

ν = 1·55

∴ P = 0·726

während P { a = 10 μ, h = 2 μ, t = $\frac{1}{39}$ Min. } P = 0·86

2). Häufigkeiten $H(n,m) = W(n)\,W_n(m-n)$

3). Dasselbe für 2τ, 4τ etc. und $\overline{\Delta_n^2}$

Wichtigkeit des Beispieles: 1). Methode für D
2). Übergang v. makrosk. Irreversibilität in mikrosk. Schwankg.
erstes Beispiel wo das Theor. u. experim.

Umkehrbarkeit reversibler Prozesse exakt lösbar in diesem Falle

Boltzmann's Gedanken illustriert durch Tabelle II

$H(m\,n) = H(m\,n)$

aber nach grossem n wieder Kleineres m: Ausgleich d. Diffusion

Anfangszustand wird wieder erreicht, aber nach Zeit Θ

Begriff d. Wiederkehrzeit Θ

Zahl n kann entweder einmal erscheinen und sofort an Platz machen oder k mal nach einander

N_k = ... wiederholg gerade in (k−1) Intervallen

M_k = nichterscheinen in k "

$W(n) = \frac{\sum k N_k}{\sum k(N_k + M_k)}$ $W_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + \ldots}{N_1 + 2N_2 + \ldots} = 1 - \frac{\sum N}{\sum kN}$

$T_n = \tau\frac{\sum k N_k}{\sum N_k}$ $\Theta_n = \tau\frac{\sum k M_k}{\sum M_k}$

∴ $T_n = \frac{\tau}{1-W_n(0)}$ ∴ $\Theta = \frac{\tau}{1-W_n(0)}\,\frac{1-W(n)}{W(n)}$

n	T, ber.	emp.	Θ, ber.	emp.
0	1·47	1·66	5·54	4·48
1	1·55	1·50	3·16	3·09
2	1·38	1·37	4·05	3·98
3	1·23	1·23	8·09	7·13
4	1·12	1·23	20·9	16·0

Interessante Folgerungen:

Für grosse n: $\Theta_n = \frac{\tau}{W(n)} = \tau\frac{e^\nu n!}{\nu^n}$ { n = 7: Θ = 1105 τ = 27 min.; n = 17: $\Theta = 10^{13}\tau$ = 500000 J. }

also Svedberg

Doch dies Alles nur für intermittierende Beob.; Wie für kontinuierliche?

$\lim W_n(0) = 1 - (n+\nu)P$

$\lim P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$

also scheinbar $\lim \Theta = \lim T = 0$

erklärlich da $\lim \frac{\sqrt{\Delta x^2}}{\Delta t} = \infty$

Lücke: (1) nur giltig für t > Dauer d. geradlinig. Beweg.

oder aus $\frac{\sqrt{\overline{\Delta x^2}}}{\Delta t} < C$

∴ $t > \frac{2D}{C^2}$

Dagegen für kurze Zeiten geradlinig C, also Stosszahl $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}t$

∴ $\lim_{t=0} P = \frac{F}{v}\frac{Ct}{\sqrt{6\pi}}$

Somit $T = \frac{v}{F}\frac{\sqrt{6\pi}}{C(n+\nu)}$; $\Theta = T\frac{1-W(n)}{W(n)}$;

Θ_{17} = 161 Tage aber $T_{17} = 9.10^{-7}$ Sek.!

Noch auffälliger bei grossen n, ν Zahlen

$\Theta = \frac{v\pi}{FC}\sqrt{\frac{3}{\nu}}\,e^{\frac{\nu\delta^2}{2}}$ exakte Lösung d. Problems:

Wiederkehr d. 1% Konzentrationsändg von O_2 in Kugel a:

a =	1	3.10^{-5}	$2·5.10^{-5}$	1.10^{-5} cm
Θ =	$10^{(10^{14})}$	10^6	1	10^{-11} Sek.

also für Volum. an d. Grenze d. mikr. Sichtbarkeit keine Rede von Irrev.

also vollständige Aufklärung d. Widerspruches

Verallgemeinerung 1). z.B. $\overline{\Delta^2} = 2\overline{\varepsilon^2}P$ $\overline{\varepsilon^2} = c\frac{HT^2}{N}$

für Wärmeleitung c = Wärmekapazität

2). Allgemein: Irrev. / Rev. } Vorgang wenn der Anfangszustand eine { lange / kurze } Θ besitzt

wichtigstes begriffliches Klarstellung

An konkrete Probleme anknüpfen (Diff. Versuche in Koll.)
wurden aber auch jene Theor. in wichtig. Punkt ergänzen: Grenzbedingungen
und Einfluss d. Schwerkraft

Koll. diffundieren wegen Br. B., aber Langsamkeit und
Schwierigkeit d. Beobachtungsmethode wie sonst bei Diffusion

I. Svedberg 1909–1911 an Au, Selenkörper; Überschichtung
optischer Extinktionskoeff.

$a = 1{\cdot}33 . 10^{-7}$

$D = 1{\cdot}35 . 10^{-7}$ exp.; theor. $= 1{\cdot}31 . 10^{-6}$

Doch geringe Präzision, während 5 Tagen merkliche Koagulation
nicht allgem. anwendbar

Spezielle Methoden.

II L. Brillouin. 1912 adsorbierende Wand

Gummigutt in Glycerin (95%)

$\overline{\Delta x^2} = 2Dt$

$\therefore \; M = \frac{\nu}{2}\sqrt{2Dt}$ $\qquad \therefore \; D = \frac{2M^2}{\nu^2 t} = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$

Resultat: $N = 69 . 10^{22}$

Doch Berechnung mangelhaft: 1). $\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{4}{\pi} Dt}$

2). es kommt nicht auf Δx_t sondern auf alle Verschiebungen d. Zwischenzeit an

~~Wahrscheinlichkeit d.~~

$N\,dt = \nu\, dt \int^{\infty} W_t(x)\, dx$ $\qquad$ wo $W_t(x) = $ W. dass bis t $\quad \Delta x < x$; $\quad$ " $t+dt$ " $\equiv x$ $\quad$ {= Wahrsch. das zum ersten Mal f. die Abszisse}

Rekursverfahren: schematisch:

	n=2			
2r). m=1		1		
=2		1/2	1/2	
	1/4	1/4	(1/4)	
3	3/8	2/8		
4			(2/16)	
	5/16			
5		5/32		
6			(5/64)	

n=	1	2	3	4	5	6
m=1	1/2					
2		1/4				
3	1/8		1/8			
4		2/16		1/16		
5	2/32		3/32		1/32	
6		5/64		4/64		1/64
7	5/128		9/128		5/128	
8		14/256		14/256	6/256	1/256

$a_{nm} = \frac{n}{m\, 2^m}\binom{m}{\frac{m-n}{2}}$

$= \sqrt{\frac{2}{\pi m}}\,\frac{n}{m}\, e^{-\frac{n^2}{2m}}$

$= 0$ $\quad$ (falls $m-n$ ungerade) $\quad$ für $n = \frac{x}{\delta}$, $m = \frac{t}{\tau}$, $D = \frac{\delta^2}{2\tau}$

$W_t(x) = \lim . a_{nm}\frac{dt}{2\tau} = \frac{x\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi D t^3}}\, dt$

(also dies Wahrsch. der erstmaligen Überschreitung? analog für Millikan-Ehrenhaft)

$\therefore \; N\,dt = \frac{\nu\, dt}{2\sqrt{\pi D t^3}}\int_0 x\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\, dx = \nu\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\, dt$

$M = \nu\int_0^t\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\, dt = 2\nu\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$ $\qquad$ also wäre $D = D_{Br.}\,\frac{\pi}{8}$ und

$N = 176 . 10^{22}$

Prinzipieller Fehler: nicht jedes Teilchen bleibt sofort an
Phys. Grund, elastisches Polster, eventuell. Entladung d. Doppelschicht

Mathematische Theorie:
Ist nicht auch hier makroskopische Diff. Theorie anwendbar?

Grenzbedingung $x = 0$ $\quad u = 0$, sonst gleichförmige Konz. ν zur Zeit $t = 0$.

Lösung: $u = \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}}\int^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}\, dy$

$\therefore \; N = D\,\frac{\partial u}{\partial x}\Big| = \nu\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$

Analog ($W_t(x)$ vom Hauptlösung für $x = 0/x = 0$) [begriffsmäßig frühere(s) erfinden]

$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right]$ $\qquad D\frac{\partial u}{\partial x}\Big| = \ldots$

auch hier Diff. Th.

Also allgemein: Anzahl d. Teilchen welche zum ersten Mal eine Fläche zur Zeit t ... durchsetzen; folgt aus Dgl.

Anwendung: Kugelfläche R

$\frac{\partial (ru)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 (ru)}{\partial r^2}$ $\qquad$ $u = c$, $t = 0$, $r > R$; $\quad u = 0$, $r = R$, $t > 0$

$u = c\left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2}\, dz\right]$

$J\, dt = 4\pi D R^2\,\frac{\partial u}{\partial r}\Big|\, dt = 4\pi R D c\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt$

$M = 4\pi D R c\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]$

anwendbar auf klassische Diffusion (Kondens. von Wasserdampf)
oder Absetzen von Kolloiden an adsorb. Kugel durchschnittlich

Auch Schwankungen um Normalzahl $\nu\varphi$: wegen Unabhängigkeit d. Bewegungen
der einzelnen Teilchen Poisson Gesetz:

$W(0) = e^{-\nu\varphi}$

$W(1) = \nu\varphi\, e^{-\nu\varphi}$ etc.

Westgren (1914) reflektierende Wand $\quad \frac{\partial u}{\partial N} = 0$

z. B. für $x = 0$, falls Ausgangspunkt x_0: Reflexionsprinzip

$W(x_0\, x\, t)\, dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right]$

$u = \int_0^{\infty}\varphi(x_0)\, W(x_0\, x\, t)\, dx$

Bei Westgren $x_0 = 0$ (Konzentration durch Zentrifugalkraft)
verdoppelte Formel für Br. D:

$\therefore \; W(x\, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ $\qquad \therefore \; \frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{x_1^2 - x_2^2}{4Dt}}$

$\therefore \; D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t\,(\lg n_1 - \lg n_2)}$

Für Au und Se: $D = 3{\cdot}6 - 5{\cdot}8 . 10^{-8}$
($2a = 65 - 133\,\mu\mu$ laut Stokes oder Sedimentation)
Übereinstimmung mit Einst. F.

also einwandfrei; nur etwas komplizierter

Einfluss der Schwerkraft.

Sehr einfach für stationären Gleichgewicht. $\nu = \nu_0\, e^{-\frac{N}{HT}\frac{4}{3}a^3\pi(\rho - \rho_0) g x}$

aber genaueres Verstehen auf Grund d. mikroskopischen Analyse erfordert Lösung d. Aufg. der Br. B.

Falls keine Wände: $W = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x - x_0 - ct)^2}{4Dt}}\, dx$

Superposition

$\therefore \; \overline{(x - x_0)^2} = 2Dt + (ct)^2$

$\therefore$ also anfangs nur „Brownisch" also gilt Superposition allgemein
für genügend kurze Zeiten; auch für variable Kräfte

Diff. Strömung: $-D\frac{\partial u}{\partial x} + \beta u f(x)$

$\therefore \; \frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta\frac{\partial}{\partial x}[u f(x)]$

für 1). Diffusion oder 2). Wahrsch.-Funktion d. verallg. Br. B.

Probe: $W = \sqrt{\frac{\mu}{2\pi D(1 - e^{-2\mu t})}}\; e^{-\frac{\mu(x - x_0 e^{-\mu t})^2}{2D[1 - e^{-2\mu t}]}}$

verifiziert: $\beta f(x) = -\mu x$

Für Schwerkraft: $\frac{\partial W}{\partial t} = D\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + c\frac{\partial W}{\partial x}$

und für $x = 0$: $D\frac{\partial W}{\partial x} + cW = 0$.

Transformation: $W = U\, e^{-\frac{c}{2D}(x - x_0) - \frac{c^2 t}{4D}}$

$\frac{\partial U}{\partial t} = D\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$

a). $W = 0$	b). $\frac{\partial W}{\partial x} = 0$	c). $\frac{\partial W}{\partial x} + hW = 0$	
$U = 0$	$U - \frac{2D}{c}\frac{\partial U}{\partial x} = 0$	$\left(h - \frac{c}{2D}\right)U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0$	für $x = 0$

$W = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{cx}{D}}\int_{\frac{x + x_0 - ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2}\, dz$

Diskussion: 1 2 (3) Br. B.
2 3 4 Verschiebung durch Schwerkraft
5 6 7 Rückstauung, Übergang in $W = \frac{c}{D}\, e^{-\frac{cx}{D}}$

aus Vergleich mit Rücksicht auf $c = \ldots$ folgt $D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$

Illustriert Unzulänglichkeit d. makrosk. Entropiebegriffes für mikrosk. Syst.
denn wahrsch. Lage = wahrscheinlichste
aber durchschnittl. $\bar{x} = \int \ldots = \frac{D}{c}$

Selbst von $x_0 = 0$ aus: $W = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x + ct)^2}{4Dt}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{cx}{D}}\int_{\frac{x - ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2}\, dz$

Durchschn. Arbeit: $\bar{A} = \frac{4}{3}a^3\pi(\rho - \rho_0) g\,\bar{x} = \frac{HT}{N}$

$\bar{S} = S_m - \frac{H}{N}$

Natürlich erhebt sich d. Teilchen auch beliebig hoch im Lauf d. Zeit

$\tau = \frac{3\,dx}{C}$ $\qquad \Theta = \frac{D}{3Cc}\, e^{\frac{cx}{D}}$

$\therefore \; \Theta_0 = \frac{D}{Cc}$

Verwirklichung: 1). Durch Zentrifugieren und Ansammeln an $x = 0$
2). variable Kolloid bei Änderung d. Dispersität

Perrin's Messungen { Höhe $\frac{D}{c}$; Radius a } $\qquad N = 68{\cdot}2 . 10^{22}$
während sonst $60{\cdot}6 . 10^{22}$

Schwierigkeit: Homogenität also Modifikation: statist. Beobachtung
eines einzelnen Teilchens
die auch sehr verdünnte Lösung

Abweichungen von Boyle G. { Verringerung d. Kompressibilität; Verminderung d. $\overline{\delta^2} = \overline{\left(\frac{n - \nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu}\frac{\beta}{\beta_0}$; Abweichungen vom Gay G. $\frac{\partial p}{\partial \ldots} = \ldots \nu(1 - \varphi)$ }

Svedberg etc. $\varphi = 10^{-5} - 10^{-6}$ $\qquad \frac{\beta}{\beta_0} = \ldots 0{\cdot}4$

Gummigutt:	$a = 0{\cdot}20\,\mu$,	$\varphi = 3{\cdot}8 . 10^{-4}$	$\nu = 187$;	$\frac{\beta}{\beta_0} = 0{\cdot}405$
Gold	$a = 0{\cdot}091\,\mu$,	$= 5 . 10^{-6}$	$\nu = 1{\cdot}6$	$0{\cdot}677$

Costantin: bis $\varphi = 10^{-2}$ (Abstossungssphäre $R = 1{\cdot}7\, a$)

Westgren bis $\varphi = 2{\cdot}3 . 10^{-4}$ ($a = 0{\cdot}11\,\mu$, $n = \frac{41{\cdot}9}{1000\,\mu^3}$)

Zweite Gruppe von Abweichungen { Br. B.; Theorie Schwankungsgesetze; Diffusion }

außer Boyle'schen Gesetz auch Änderung d. Zähigkeit

$p = A\,\varphi\,(1 + \alpha\varphi)$ $\qquad D\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x}$

$\mu = \mu_0\,(1 + \beta\varphi)$

$\therefore \; D = D_0\,\frac{1 + 2\alpha\varphi}{1 + \beta\varphi} \neq D_0\left[1 + (2\alpha - \beta)\varphi\right]$

Koagulationstheorie:

Einschränkungen: 1). keine vollständige Aufklärung d. Mechanismus es ist eine formale mathem. Theorie unter Annahme R

2). gilt direkt nur für Grenzfall, f. irreversible rasche Koagul.

vielleicht verallgemeinern für langsame, aber nicht rasche.

Schon aus Zahl d. Variabeln: $D \sim \frac{l^2}{t}$

$n_0 \sim \frac{1}{l^3}$ also Zeit nur in D

$R \sim l$ ∴ Koagul. Zeit ∼ D (Koagul.-verlauf = f. (Dt))

∴ Temperaturabhängig wie D

Aufgabe: zur Zeit $t=0$ n_0 Teilchen

wie viel sind bis t nicht in Berührung gekommen mit irgend einem R ?

I). Ein einziges als Kondensationskern

Äquivalenzsatz ergibt: $u = c\left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2}dz\right]$

$J\,dt = 4\pi D R c\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right]dt$

$M = 4\pi D R c\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]$

Vereinfachung: $t \gg \frac{R^2}{D}$ also zweites Glied Vernachlässig. [Größenordnung 10^{-4} – 10^{-3}]

∴ pro Zeiteinheit $4\pi n_0 D R$ kleben bleiben

$T = \frac{1}{4\pi n_0 D R}$ ($\frac{dn_1}{dt} = -4\pi R D n_0 n_1$ ∴ $n_1 = n_0 e^{-4\pi R D t n_0}$)

II). Verbesserung:

1). Es kommt relative Bewegung $D_{ab} = D_a + D_b$

2). Sie kleben auch untereinander an

$\frac{dn_1}{dt} = -4\pi R D_{11} n_1^2$ ($D_{11} = 2D$)

∴ $n_1 = \frac{n_0}{1 + 8\pi R D n_0 t}$

so wie bimolekulare Reaktion

3). Doppelte, dreifache wirken ebenfalls als Kerne und Material

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dn_1}{dt} = -D_{11}R_{11}n_1^2 - D_{12}R_{12}n_1n_2 - D_{13}R_{13}n_1n_3 - \dots$$

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{2}D_{11}R_{11}n_1^2 - D_{12}R_{12}n_1n_2 - D_{22}R_{22}n_2^2 - \dots$$

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dn_3}{dt} = D_{12}R_{12}n_1n_2 - D_{13}R_{13}n_1n_3 - D_{23}R_{23}n_2n_3 - D_{33}R_{33}n_3^2 - \dots$$

– – – –

Bei kugelförmigen Teilchen: $D_{ik}R_{ik} = (D_i + D_k)\frac{R_i + R_k}{2}$

$= \frac{DR}{2}(R_i + R_k)\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k}\right) = \frac{DR}{2}\frac{(R_i+R_k)^2}{R_i R_k}$

für $R_i = R_k$

folgt dann: $D_{ik}R_{ik} = 2DR$

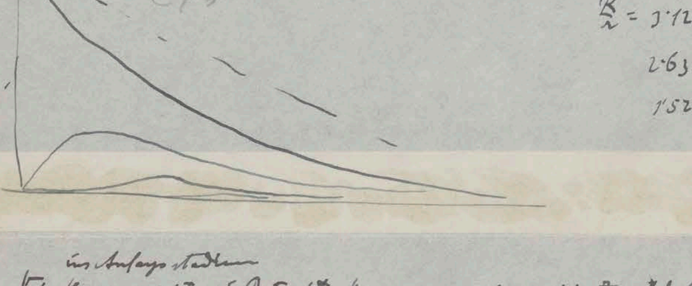
Durch allgemeine Annahme ↑ dieser Relation folgt:

$\Sigma n = \frac{n_0}{1+\beta t}$ $\beta = 4\pi D R n_0$

$n_1 = \frac{n_0}{(1+\beta t)^2}$ also Bedeutung der Zeit T:

$n_2 = \frac{n_0 (\beta t)}{(1+\beta t)^3}$ etc. ($T_{n\,max} = \frac{n-1}{2}T$)

$n_3 = \frac{n_0(\beta t)^2}{(1+\beta t)^4}$



$\frac{R}{r} = 3.12$

2.63

1.52

im Anfangsstadium

$\sqrt{t}$ kann nicht in Betracht kommen, auch nicht Zweifel betreffs mehrfachen Teilchen

Endstadium:

mehrf. Teilchen überschätzt?

R sollte ≫ 2r

Jedenfalls angenähert Übereinst.

Sind chemische Kinetik nicht verwandt? (Wenn R = 2r)

Es folgt $T = \frac{3N\mu}{4RT n_0}$ also = 1 Sekunde falls $n = \frac{1}{3}10^{-12}N$

$= \frac{1}{3}10^{-9}$ norm.!

Hemmung bei Zusammenstoß, keine Wertigkeit, Temperatur!

Boltzmann's „Empfindliche Bezirke"

Langsame Koagulation $\varepsilon\beta t$ statt βt

Es folgt: Ähnlichkeit d. K. C.

Zeit $\sim \frac{1}{\varepsilon n_0}$

II Paine Zeit $\sim \frac{1}{n_0(\alpha)^{5-6}}$ ← Elektrolyt Konz.

wohl kein allgem. Gesetz

Zsigmondy: $\alpha = 5$ millimol Kill Liter $\Phi = 150$

10 12

20

50

150

300 } 7

II Freundlich u. Ishizaka Koag. Geschw. von Al.hyd.

nicht geeignet für Ableitung einer konstanten Formel

komplizierte Abhängigkeit, nicht Teilchenzahl

Vk

t

Wendepunkte erklärbar aber Zeit $\sim \frac{1}{n_0}$ bestätigt

Einfluss d. ε zu messen

Paine quantitative (Versuch)

~~Annahme alt ab~~

Umwelten: x y

Vermehrung d. Koagul. relativ festhältig: Anzahl $\nearrow 2n\frac{\partial u}{\partial z}\iint y\,dy\,dz$ $= \frac{\frac{4n}{3}\frac{\partial u}{\partial z}R^3}{8\pi D R n}$

relativ $\gamma = \frac{1}{6x}\frac{\partial u}{\partial z}\frac{R^2}{D} = \frac{N}{RT}\mu\pi R^2\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)$

Für $R = 2r$: $r = 10\mu\mu$ $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ $\gamma = 10^{-6}$

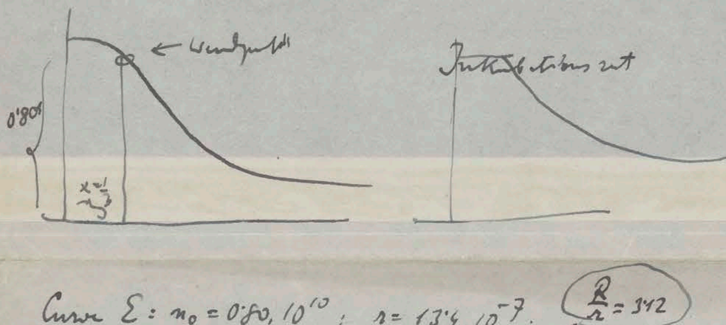
$r = 1\mu$ $\gamma = 2$

Also Annahme: alle abgeschieden welche mehr als ν Primärteilchen

$Z = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots (\nu-1)n_{\nu-1}$ in Lösung

$= 1 - \frac{(\nu + \alpha)\,\alpha^{\nu-1}}{1+\alpha}$

$= 1 + \left[1 + \frac{1}{x}\right]e^{-\frac{1}{x}}$ $x = \frac{\alpha}{\nu} = \frac{\varepsilon\beta t}{\nu}$



Curve E: $n_0 = 0.80 \cdot 10^{10}$; $r = 13.4 \cdot 10^{-7}$; ($\frac{R}{r} = 3.12$)

t=0	n_1 = 1.97			aus Formel $n_1 = \frac{n_0}{1+\beta t}$
2	1.35	β = 0.105		β = 0.125
5	1.19	0.058		0.066
10	0.89	0.0490	} 0.0456	0.061
20	0.52	0.0475		0.070
40	0.29	0.0403		0.072

Curve F: $n_0 = 0.552 \cdot 10^{10}$; $r = 24.2 \cdot 10^{-7}$ $\beta_M = 0.0188$ ($\frac{R}{r} = 2.63$)

t=0	n_1 = 1.97		
3	1.56	β = 0.040	0.044
20	1.02	0.0195	0.023
40	0.66	0.0183	0.025
	0.76	0.0153	0.020
60	0.44	0.0187	0.029
80	0.49 (?)	0.0126	0.019

Curve D: $n_0 = 0.27 \cdot 10^{10}$; $r = 24.2 \cdot 10^{-7}$ $\beta_M = 0.0309$ ($\frac{R}{r} = 1.56$)

t=0	n_1 = 1.93		
2	1.42	β = 0.083	0.090
10	1.17	0.0286 ~~0.0355~~	0.041
20	0.75	0.0302	0.039
30	0.52	0.0309	0.045

/Original-Manuskript für „Physikalische Zeitung"/

Abgesandt an Zsigmondy 29/8 1916

Drei Vorträge über

Brown'sche Molekular-Bewegung, Diffusion

und Koagulation

von Kolloiden.

[75]

Phys. Zeit. 1916
17
S. 557–71
587–99.

~~unhalten~~ gehalten in Göttingen 19–21 Juni 1916.

Prof. M. v. Smoluchowski

Theoretische Untersuchungen über

Theorie der Dispersion

(soll ein Überblick über molekulartheoretische Untersuchungen [gewisse] [Art] [Typen]) und

In den nachstehenden drei Vorträgen [welche] ~~mit dem Gegenstand eines~~ vor drei ~~Jahren gehaltenen~~ [an dieser Stelle]

~~Vortrages „ . . . . . . “ nahe zusammenhängen~~

welche ~~die~~ eine Klarstellung des [immer] Mechanismus der [Dispersionserscheinungen] ~~Dispersion~~ und ~~gewisser~~ ~~[illegible]~~ [einiger] damit ~~[illegible]~~ ~~zusammen-~~

~~hängender~~ [natürlicher] ~~Er~~ ~~Erscheinungen~~ [Phänomene] bezwecken und welche grösstenteils eine

(an Vollständ. beobachteten) [Erscheinungen]

gleichzeitig eine nähere Ausführung ~~[illegible]~~

teilweise einiger Gedanken bilden,

die ich in einem vor drei Jahren an dieser Stelle gehaltenen Vortrag „ “ kurz angedeutet hatte.

in welchen ich versucht habe den ganzen Mechanismus –

in allen Einzelheiten klarzustellen,

indem ich einige Gedanken näher ausgeführt habe, welche in einem vor . . . kurz angedeutet waren.

22.XI.52

19.3.

57

25.10.24

27.11.

19

M! H!

Das Thema der drei Vorträge [über Diffusionstheorie], welche ich ~~[illegible]~~ auf Anregung von Prof. Zsigmondy und ~~[illegible]~~ in Folge einer gütigen Einladung von Herrn Geheimrat Hilbert übernommen habe, [lässt sich] ~~[illegible]~~ allgemein als „Theoretische Untersuchungen über den Mechanismus der Diffusionserscheinungen" oder auch mit demselben Recht als „Makroskopische Wirkungen der Brown'schen Molekularbewegung" bezeichnen. Es hängt nahe zusammen mit dem Gegenstand eines Vortrages ~~welchen ich~~ über „Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre", welchen ich vor drei Jahren an dieser Stelle zu halten die Ehre hatte, und wird mir Gelegenheit geben, einige damals kurz angedeutete Gedanken näher auszuführen. Die ~~Wichtigkeit~~ [Eine besondere Bedeutung besitzt] dieses Themas (liegt) [infolge seiner] einerseits in der Anwendung ~~[illegible]~~ auf die [Physik der] Kolloid-Chemie, [in] welcher ~~[illegible]~~ diese Erscheinungen eine [die] grundlegende [wichtigste] Rolle spielen [— ein charakteristisches Beispiel — die Regel zeigt — und wie sie später noch eingehender betrachten —]; andererseits sollte es meiner Ansicht nach in der [theoretischen] Physik ~~[illegible]~~ die Rolle eines Schulbeispiels ~~übernehmen~~ [ein]nehmen, an welchem man die [relative Berechtigung ~~und~~ Tragweite der] thermodynamisch-makroskopischen Betrachtungsweise und der mikroskopisch-molekularen Analyse in allen Einzelheiten [und in verhältnismässig überaus einfacher Weise] untersuchen kann [vergleichen], wobei sich überdies [fast] jeder Schritt durch direkte experimentelle Erfahrung kontrollieren lässt.

Es liegt das daran, dass ein und dieselbe Erscheinung uns, ~~[illegible]~~ je nach dem [von uns eingenommenen] Standpunkt, in dreifach verschiedener Weise entgegentritt: makroskopisch betrachtet, heisst sie „Diffusion", mikroskopisch entweder „Brown'sche Molekularbewegung", falls man nämlich die Lebensgeschichte eines individuellen materiellen Teilchens verfolgt, oder aber „Konzentrationsschwankung", falls man ein bestimmtes Volumelement im Auge behält und die [zeitliche Änderung der] Anzahl der jeweilig darinnen befindlichen ~~[illegible]~~ Teilchen notiert.

Natürlich muss zwischen diesen verschiedenen ~~Anschauungsweisen~~ Erscheinungsformen ein innerer Zusammenhang bestehen, und die theoretische Untersuchung dieses Zusammenhanges, sowie ~~mit~~ die nähere Bestimmung der Giltigkeitsgrenzen der üblichen Diffusionstheorie soll unsere erste heutige Aufgabe bilden, während wir in späterer darauf gestützt, zu mehr konkreten, dem experimentellen Gebiet näherstehenden Problemen übergehen werden.

Der Mol. Beweg.

Auf die Gefahr hin, allgemein Bekanntes zu wiederholen, muss ich vorerst einige genügend Worte über den Mechanismus der Brown'schen Molekularbewegung vorausschicken. Der eigentliche innere Mechanismus derselben ist zweifellos äusserst kompliziert, viel komplizierter als man es ..., aber einem eigentümlichen und für diese Untersuchungen sehr vorteilhaften Umstand ~~das~~ haben wir es zu verdanken, dass diese Komplikationen (und überhaupt die Einzelheiten der Teilchenbewegung) auf die Gestalt der betreffenden Endformel, ohne irgend welchen Einfluss sind, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein vom ~~Punkte~~ der Abszisse x_0 ausgehendes Teilchen zur Zeit t in den Abszissenbereich $x + dx$ gelangt sei:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}\, dx \qquad (1)$$

~~Wohlgemerkt diese Formel gilt nicht nur für Kolloid-Teilchen, welche in einer Flüssigkeit suspendiert sind, sondern ebenso gut für Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle.~~ (irgend ein Molekül eines gasförmigen oder flüssigen Mediums)

Man kann diese Formel beispielsweise aus der Annahme ableiten, dass die Bewegung ~~des Teilchens~~ fortwährend mit konstanter Geschwindigkeit C vor sich gehe ~~bewege~~, aber jedesmal nach Zurücklegung einer geradlinigen Wegstrecke λ eine plötzliche Richtungsänderung erleide, so dann dass die Bewegung jedesmal, unabhängig von der vorhergehenden Richtung, mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach irgend einer Richtung des Raumes erfolge. Im zweidimensionalen Falle wird (Nature 1905) das genau dem einst von Karl Pearson ~~Lord Rayleigh~~ aufgeworfenen Problem des „random walk", oder wie wir vielleicht sagen können: dem Problem der Irrfahrt des Irregehens entsprechen. Wie nämlich sich nachweisen lässt, beträgt in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit für Erreichung einer Abszisse $x \ldots x + dx$ nach Zurücklegung der $n$ten Wegstrecke:

$$W_n(x)\,dx = \frac{dx}{\pi}\int_0^\infty \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda}\right)^n \cos q(x-x_0)\,dq,$$

was für grosse Zahlen n übergeht in:

$$W_n(x)\,dx = \sqrt{\frac{3}{2n\lambda^2\pi}}\; e^{-\frac{3}{2n\lambda^2}(x-x_0)^2}\, dx$$

~~Und dann~~ Berücksichtigt man, dass $n = \frac{ct}{\lambda}$ ist, so gibt dies wieder die Formel (1), wenn der [struck] Koeffizient [struck] $\frac{c\lambda}{6}$ ~~gesetzt wird~~ mit D bezeichnet wird.

In der Gastheorie sind wir seit Clausius gewohnt, ~~den Begriff der mittleren Weglänge anzuwenden~~ [auch die Verschiedenheiten in der Länge der geradlinigen Wegstücke in Rechnung zu ziehen], indem wir ~~annehmen~~ [für die Wahrscheinlichkeit eines freien] voraussetzen, ~~dass die Länge der freien~~ geradlinigen Wegstücke r das ~~Wahrscheinlichkeitsgesetz befolgt~~ [Verteilungsgesetz annehmen]: ~~W(r) [struck] = e^{-r/λ}~~ ~~Wahrscheinlichkeit dass [struck] bis r kein Zusammenstoss erfolgt sei:~~

$$W(r) = e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad \text{.........} (2)$$

wo λ die mittl. freie Weglänge ist.

Auch unter dieser Annahme ~~erhalten~~ [bezeichnen] wir für den Fall, dass die resultierende (das resultierende) Verschiebung ~~nach~~ [aus] [struck] Zurücklegung [sehr] vieler freier Wegstücke betrachtet wird, dasselbe Wahrscheinlichkeitsgesetz (1), ~~falls~~ [nur mit dem Unterschied dass nun] der Koeffizient $\frac{c\lambda}{3} = D$ gesetzt wird.

Aber ~~dasselbe Gesetz~~ [dieselbe Formel] (1) lässt sich auch unter der Annahme ableiten, dass [für] die Verteilung der [Länge der] freien Wegstücke nicht [struck] die Formel (2), sondern irgend eine andere, durch eine stetige Funktion [von (r)] ausdrückbare, gilt. Und ebenfalls wird ~~dasselbe~~ ~~diese Form~~ Gesetz [übereinstimmende Beziehung] noch unter der weit allgemeineren Annahme giltig bleiben, [diese mit dem Gauss-Laplace'schen Fehler] dass eine gewisse „Wahrscheinlichkeits-Koppelung" in Bezug auf [struck] Richtung und Grösse der aufeinanderfolgenden Wegstücke besteht.

Nachdem nun alle diese speziellen Voraussetzungen zu demselben Resultate führen — abgesehen natürlich von dem [struck] Zusammenhange zwischen dem Wert des Koeffizienten D und den betreffenden molekularen Bestimmungsstücken — ist es für diesbezügliche Rechnungen, wo der Mechanismus der B. B. in Frage kommt [wo nur die resultierende Bewegung ... aber nicht die Details des Mechanismus], am praktischesten, wenn man hiefür das einfachst mögliche Modell benützt. Dies besteht darin, dass man sich vorstellt, [die Bewegung sei in drei von einander unabhängige Componenten zerlegt und für jede derselben] das Teilchen erleide in gleichen Zeitintervallen τ, gleich grosse ~~mit gleicher Wahrscheinlichkeit~~ [Verschiebungen, welche] jedesmal ebenso wahrscheinlich positives wie negatives Zeichen haben ~~[struck]~~ können.

Die Wahrscheinlichkeiten ~~W~~ dafür, dass ~~die resultierende Verschiebung~~ das Teilchen nach n Zeitintervallen ~~m~~ Wegstücke (in positiver oder negativer Richtung) ~~betrage~~ erlangt habe, ~~wird dann offenbar durch~~ lassen sich dann sukzessive ermitteln, und in das nachfolgende Schema ~~gegeben sein~~ einordnen:

$m =$	−3	−2	−1	0	1	2	3	4	5	
				1						
$n = 1$			$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$					
2		$\frac{1}{4}$		$\frac{2}{4}$		$\frac{1}{4}$				
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{1}{8}$			
4		$\frac{4}{16}$		$\frac{6}{16}$		$\frac{4}{16}$		$\frac{1}{16}$		
5			$\frac{10}{32}$		$\frac{10}{32}$		$\frac{5}{32}$		$\frac{1}{32}$	
6		$\frac{15}{64}$		$\frac{20}{64}$		$\frac{15}{64}$		$\frac{6}{64}$		$\frac{1}{64}$

Es zeigt sich also dass (Die Zähler ~~sind die~~ mit den Binomialkoeffizienten, die Nenner ~~sind die~~ mit den $n$ten Potenzen von 2 identisch sind.

Somit beträgt die Wahrscheinlichkeit eines ~~[illegible]~~ positiven oder negativen Überschusses m:

$$W(m) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \binom{n}{\frac{n-m}{2}} = \quad \text{-----} \quad (3)$$

woraus sich (mit Benützung der Stirling'schen Näherungsformel) für grosse Zahlen n, m und für einen kleinen Wert des Verhältnisses $\frac{m}{n}$ wiederum die Formel (1) ergibt, ~~und wenn man~~ wenn die ~~[illegible]~~ Relation: $n = \frac{t}{\tau}$ und $m = \frac{x}{\delta}$ eingeführt und der Wert $\frac{\delta^2}{2\tau} = D$ bezeichnet wird.

Auf dieses einfache (mathematische) Modell der Brown'schen Bewegung werden wir uns noch späterhin, anlässlich einer etwas schwierigeren Frage berufen. Nur das eine möchte ich bei dieser Gelegenheit bemerken, dass man auch ein (dementsprechendes) überaus einfaches ~~Weise ein physikalisches~~ mechanisches Modell der Brown'schen Bewegung konstruieren kann, nämlich das sogen. Galton'sche Brett, welches seinerzeit von Galton zur Veranschaulichung des Gauss'schen Fehlergesetzes verwendet wurde. Es besteht einfach aus einem genügend grossen, schwach geneigten Brett, in welches ~~in gleichen Abständen~~ eine grosse Anzahl ~~von~~ regelmässiger (horizontaler) Nägelreihen in Wechselstellung eingeschlagen ist.



Wird ~~[illegible]~~ nun von einem Punkte des oberen Randes (über das Brett) eine Kugel ~~[illegible]~~ rollen gelassen (deren Durchmesser nur wenig kleiner ist als die und [illegible] von einer Abstände zwischen den Nägeln), so stösst diese auf die Nägel, erleidet ~~unregelmässige~~ infolge dessen beim Durchtritt durch die Reihe der Nägel zufällige Ablenkungen (aus der Falllinie) nach rechts oder links und führt in Bezug auf die ~~X-Achse~~ Falllinie genau eine Bewegung aus, welche mit der ~~eben~~ soeben besprochenen Brown'schen Bewegung (in der X Componente) ~~aus~~ übereinstimmt.

Würde man eine Schar derartiger Kugeln von ~~einem~~ [demselben] Punkte ausgehen lassen, so würden sie sich [in passenden Schichten] am unteren Rande des Brettes in Quantitäten ansammeln welche gerade der Laplace'schen Glocken Curve (1) entsprechen. Was geschieht aber, wenn man die Kugeln [gleichartig oder verschieden] nach einem gewissen [Dichtigkeits-] Gesetze [$n = \varphi(x)$] vertheilt, von verschiedenen Punkten [des oberen Randes] ausgehen lässt? Das ~~[?]~~ gibt ~~[?]~~ [genau] jene Erscheinung, die man kurz Diffusion nennt, und zwar illustriert uns das die Diffusion in einer ~~längs der X-Achse veränderlichen~~ Flüssigkeitssäule, deren Konzentration zu Anfang der Zeit (in der Richtung X) gemäss jenem Gesetze $n = \varphi(x)$ vertheilt war.

Nehmen wir nämlich an, die Anfangsvertheilung der in Betracht kommenden Substanztheilchen sei durch die Function: Anzahl pro Volumeinheit: $n = \varphi(x)$ gegeben, ~~[?]~~ so resultiert [aus (1)] – ~~[?]~~ selbstverständlich unter Voraussetzung der Unabhängigkeit der Theilchen von einander — für die ~~[?]~~ Vertheilung zur Zeit t:

$$n_t = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi)\, e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}\, d\xi \qquad \text{--- (4)}$$

indem sich die ~~[?]~~ von den verschiedenen Ausgangspunkten herrührenden Theilwirkungen einfach überlagern. Dies ist bekanntlich die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \qquad \text{---- (5)}$$

für den Fall, dass die Anfangsvertheilung $\varphi(x)$ in der ganzen Ausdehnung von $-\infty$ bis $+\infty$ gegeben ist, wie man auch ohne weiteres a posteriori verificieren kann, und der Koefficient D der Formel (1) erweist sich [durch Ausführung der Differentiation] als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten [der Formel (4)]. *) Die charakteristische Eigenthümlichkeit der Brown'schen Bewegung, ~~[?]~~ welche aus (1) durch einfache Rechnung folgt, dass das Quadrat der Elongation aus der Anfangslage proportional mit der Zeit wächst, kommt ~~[?]~~ in ~~Diffusion~~ dem allgemeinen Ähnlichkeitsgesetze der Diffusion zum Vorschein, wonach

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt$$

[– etwa der osmotische Druck –]

*) [der Const] Also geht die Diffusion einfach als Resultat aus den ungeordneten Bew. der einzelnen Theilchen hervor, und es ist ganz falsch, wenn z. B. Cosenza in seinem bekannten Buche meint, dass dabei noch ein spezieller, den Bew. eine Richtung gebender Einfluss auftrete. %/.

Der (fiktive) Begriff des osmotischen Druckes ~~entspricht~~ ist mit einer molekularkinetischen Auffassungsweise des Diffusionsprozesses verknüpft, welche ~~[illegible]~~ die (Betrachtung der) (mikroskopischen) (verborgenen Vorgänge vertritt und mit dieser) — soweit die klassischen Diffusionsvorgänge in Betracht kommen — vollkommen äquivalent ist ~~aber mit derselben~~ nicht (damit) vermischt werden darf.

~~Entweder muss man~~ ~~Wenn von osmotischen Drucke die Rede ist~~ Entweder muss (soll) man die Substanzteilchen als passiv durch den osmotischen Druck getrieben denken, ohne die Molekularbewegung (zu berücksichtigen) ~~in Rechnung zu stellen~~ oder aber man zieht die letztere in Rechnung ohne ~~den Begriff des~~ den fiktiven osmotischen Druck einzuführen.

Bemerken wir übrigens noch dass:

wonach ~~[illegible]~~ Diffusionsprozesse ~~ungeändert bleibt, wenn man alle [illegible]~~ sich bei n maliger Vergrößerung der sämmtlichen Lineardimensionen so abspielen, dass die Zeiten im Verhältnis n^2 vergrößert erscheinen.

~~Doch ist~~ Gegen unsere Argumentation ist nun aber ein folgenschwerer ~~gewichtiger~~ Einwand zu erheben.

Mathematisch stimmt die Formel (1) zwar mit der sog. Hauptlösung der Diffusionsgleichung (5) überein, welche angibt, in welcher Weise sich eine Substanz zur Zeit t verteilt, die zur Zeit Null ~~ursprünglich~~ im Punkte x_0 angesammelt war, und ~~sie~~ wäre die vollständige Äquivalenz der üblichen Diffusionstheorie mit dem Resultat der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen erwiesen, wenn sie wirklich diese Bedeutung hätte ~~wenn Gleichung (1) tatsächlich jene Bedeutung hätte~~. In Wirklichkeit ist aber das von x_0 ausgehende Teilchen unteilbar und (1) stellt nur ein Wahrscheinlichkeitsgesetz für seine spätere Lage dar.

Infolgedessen stellt die Verteilung, welche sich aus der mathematischen ~~üblichen~~ Diffusionstheorie ergibt ~~entspricht~~, nicht den Zustand dar, welcher tatsächlich zur Zeit t herrschen wird, sondern ~~sie ist der~~ bildet den Durchschnittswert*) der Zustände, welche verschiedene gleichartige (und von scheinbar identischen Anfangszuständen ausgehende) molekulare Systeme zu der Zeit t erreichen würden. Mit anderen Worten: jedes individuelle molekulare System wird ~~[illegible]~~ im ~~[illegible]~~ Vergleich mit der theoretischen Diffusionsformel gewisse, entweder positive oder negative Divergenzen aufweisen, deren Eintritt und die Häufigkeit derselben wird durch von Wahrscheinlichkeitsgesetzen bestimmt ~~abhängt~~.

*) welcher auch mit dem wahrscheinlichsten Zustand identisch sein dürfte.

Konz. Schwankung
Größe deutlich in verd. Lösung

Näheren Aufschluss über die Art und Größe dieser zufälligen Abweichungen gibt die Theorie der molekularen Konzentrationsschwankungen, welche ~~die direkte, mit Brown'scher Bewegung und Diffusion verknüpfte Erscheinung~~ man auch als mikro-statistische ~~[illegible]~~ Analyse des Diffusionsvorganges in festgelegten Volumelementen definieren könnte. In voller Allgemeinheit ist diese Art

der Analyse noch nicht durchgeführt worden, aber ich glaube, auch das was man heute schon
den Mechanismus
darüber aussagen kann, beleuchtet ~~die Theorie~~ der Diffusion in sehr interessanter Weise, so
diese theoretischen Untersuchungen etwas eingehender zu behandeln.
dass es von Interesse sein dürfte, ~~etwas näher hierauf einzugehen. Kann~~

(theoretischen)
~~Die ersten Untersuchungen über Konzentrationsschwankungen habe ich schon vor 12 Jahren~~

~~Bei den Untersuchungen~~ In der Theorie der Konzentrationsschwankungen handelt es sich
~~im Wesentlichen~~ um zweierlei Probleme, einerseits um die wahrscheinliche Grösse der
momentanen (der Konzentration in einem gegebenen Volum ~~dicht~~
Abweichung vom durchschnittlichen Zustand, andererseits um ~~[illegible]~~ die zeitlichen
Veränderlichkeit jener Abweichungen, oder wie man kurz sagen kann, um die Schwankungs-
grösse und um die Schwankungs-
geschwindigkeit.

Was die wahrscheinliche Grösse der Konzentrations-Schwankungen anbelangt,
so lassen sich die betreffenden Formeln in sehr einfacher Weise für den Fall entwickeln, wo es
zufälligen (im Laufe langer Zeit sich einstellenden
sich um die Abweichungen vom normalen Gleichgewichtszustand handelt; diese Formeln, welche
schon sind
ich vor 12 Jahren angegeben habe, ~~dürften heute~~ ~~genügend bekannt sein~~, so dass ich heute auf Einzelheiten ~~nicht heute~~
(insbesondere auch infolge der späteren ~~[illegible]~~ experimentellen Arbeiten von Svedberg, Perrin ~~Zsigmondy, [illegible]~~)
vielleicht einzugehen brauche
~~diesbezüglich kurz fassen kann~~, ~~umsomehr~~ da meine ursprünglich recht kurz gefasste Ableitung später von Lorenz u. Eitel
auch ist
in sehr ausführlicher und verständlicher Weise wiedergegeben worden ist. so dass

Nehmen wir an, das in Betracht gezogene Volum v bilde einen Teil eines weit grösseren Volumens,
(Teilchen der Teilchen
in welchem sich das Diffusionsgleichgewicht hergestellt hat, und bezeichnen wir mit ν die Anzahl
welche
~~der~~ (bei gleichmässiger Verteilung auf das betrachtete Volum v entfallen ~~[illegible]~~ ~~Teilchen~~ würde, ~~deren~~
~~Konzentration in Frage kommt. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass [illegible] n Teilchen~~
wirklich augenblicklich
Wird nun die Anzahl der gerade in v befindlichen Teilchen systematisch — ~~[illegible]~~ in gleichen
innerhalb langer Zeit
Zeitintervallen τ — notiert, so muss sich zeigen, dass die relative Häufigkeit jeder Zahl n
gegeben ist durch die Formel:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu}\nu^{n}}{n!} \qquad \text{und das mittlere Schwankungsquadrat} \quad \overline{(n-\nu)^2} = \nu \qquad (6)$$

Es fand beispielsweise Svedberg mittels ultramikroskopischer Zählung der Teilchen eine Reihe von 518, in Abständen von $\frac{1}{33}$ Minute ausgeführten Beobachtungen und war (in eine) ..., deren Resultate die Zahlenreihe angibt (welche ich schon vor 3 Jahren an dieser Stelle angeschrieben hatte, und) auf welche wir uns weiterhin noch werden berufen müssen. Darin treten die Zahlen n im Ganzen k mal auf, während die Formel (6) die Häufigkeits-Werte (k_{ber}) erfordern würde, jedenfalls für eine Wahrscheinlichkeitsgesetze eine ausreichende Bestätigung.

n	0	1	2	3	4	5	6	7
k	112	168	130	69	32	5	1	1
k_{ber}	109·9	170·4	132·0	68·2	26·4	8·2	2·1	0·5

Analoge Messungsreihen mit denselben Resultaten sind übrigens auch von D. Iljin, R. Costantin, (und neuerdings von) Westgren erhalten worden.

Z. phys. Ch. 83, 592, 1913; CR 158, 1341, 1914; Arkiv f. M. A. o. F. 11 Nr 8 1916

Treten Abweichungen von dem Wahrscheinlichkeitsgesetz (6) auf, so beweisen sie die Existenz von Anziehungs- oder Abstossungskräften zwischen den Teilchen; tatsächlich hat sich (merkliche Abweichungen) bei äusserst konzentrierten Gummigutt-Suspensionen herausgestellt, in denen die Volumkonzentration der Suspension mehr als $\frac{1}{100}$ beträgt, aber außer in solchen Ausnahmsfällen ist heute Gleichung (6) (für Kolloidteilchen) als genau giltig anzusehen und sind jetzt (insbesondere durch die letzten, von Westgren ... ausgeführten Arbeiten) auch gewisse früher von Svedberg und Westgren vermutete Divergenzen vollständig aufgeklärt worden. ... wir uns auf solche Fälle der Diffusion beschränken, wo die gegenseitige Einwirkung der Teilchen infolge von Anziehungs- oder Abstossungskräften überhaupt zu vernachlässigen ist. Das heisst (mit anderen Worten:) wir nehmen (an es handle sich um) relativ verdünnte Lösungen an:

In (sehr) konzentrierten Lösungen ist zweifellos die Diffusionsgleichung ( ) umsomehr in dem Sinne korrekturbedürftig, dass D nicht eine Konstante, sondern eine Funktion der Konzentration ist, und im Zusammenhang damit müsste auch die Gleichung für Brown'sche Bewegung modifiziert werden, und was das Wichtigste ist, die Bewegungen der einzelnen Partikeln wären nicht mehr von einander unabhängig anzunehmen.

Streng ursprünglich ist
welche bei derartigen Lösungen natürlich keinerlei direkte
~~nach einer äußeren~~ und die damit zusammenhängende „osmotische" Compressibilität der Lösung läßt
sich ganz einfach durch Ermittlung des mittleren Schwankungsquadrates bestimmen

(hatte ich anfangs die durchschnittliche Abweichung der Schwankung verwendet aber einfacher ist es dafür den $\overline{|\delta|} = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!}$ ($k \leq \nu$)

Als Maass der Grösse der Schwankungen ~~kann übrigens [illegible] Werte der~~ Betrag des durchschnittl. ~~[illegible]~~ ~~mittleren~~ (Konzentrations-) Schwankungsquadrates einnehmen ~~[illegible]~~, für welches man aus Formel (6) findet

$$\overline{(n-\nu)^2} = \nu \qquad \text{— — (7)}$$

Mittl. Schwankungsquad. $\overline{\delta}^2 =$
d. h. der procentuelle Betrag des Schwankungsquadrates ist: $\overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu}$

während der Betrag der Durchschnitt[illegible] Schwankungen gleich Null ist: im obigen Beispiel:

$$\overline{(n-\nu)} = 0. \qquad \text{— — (8)}$$

Von Wichtigkeit ist nun folgender Umstand: die Grösse der Schwankungen hängt laut (6) ausschliesslich von der Normalen ~~[illegible]~~ durchschnittlichen Teilchenzahl ν ab; ~~dagegen ist~~ die Gestalt und Grösse des betreffenden Volums, die Art der in Betracht kommenden Teilchen, die Natur des flüssigen Mediums, welches als Suspensionsmittel dient, die Temperatur — all dies ist für die Grösse der Schwankungen — natürlich unter Voraussetzung genügend langer Beobachtungszeit — vollständig gleichgültig. und zwar Es hängt das damit zusammen dass die in Rede stehende Erscheinung sich als spezieller Fall der allgem. [illegible] Schwankungen auffassen lässt, für welche die statist. Mechanik eine ganz allg., von spez. Voraussetzungen unabhängige Formel [illegible]

Geschwind. Konz. Schw.

Dagegen sind das Alles (allerdings) Umstände, ~~welche~~ ganz wesentlich die (bestimmend für) zeitliche Veränderlichkeit der Konzentrations-Schwankungen bestimmen. Die Berechnung ~~Bestimmung~~ dieser Grösse, der Schwankungsgeschwindigkeit, ist ~~[illegible]~~ bei jeder Art Schwankungen ein wesentlich schwierigeres Problem als jenes der Schwankungsgrösse, und bisher jetzt war ~~[illegible]~~ überhaupt nur ein einziger Fall bekannt, welcher — allerdings als ~~[illegible]~~ Fall gestattender Stützpunkte in denkbar vereinfachter Form — sich ~~[illegible]~~ (nebst gewissen Verallgemeinerungen desselben, von welchen noch später die Rede sein wird) einrechnen lässt: die schon besprochene Brown'sche Bewegungsformel. Die Konzentrationsschwankungen sind das zweite bisher Beispiel, wo sich die Berechnung ausführen lässt*), wie ich vor ~~Kurzem~~ gezeigt habe. ~~[illegible]~~

*) Smol. Wien. Ber.

Wenn wir uns den Mechanismus dieser Erscheinung vor Augen halten, so ist klar, dass die eigentliche Ursache der Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen auf der Brown'schen Bewegung beruht, und dass ~~[illegible]~~ alle Umstände, welche die Brown'sche Bewegung verlangsamen, wie Zähigkeitszunahme, Temperaturabnahme, ebenso auch ~~die Konzentration~~ jene Schwankungsgeschwindigkeit herabsetzen müssen, wie

das tatsächlich von Svedberg bemerkt wurde.

Um nun zu zahlenmäßigen Beziehungen zu gelangen, wollen wir uns folgende Aufgabe stellen: Das betrachtete Volum v bilde einen Teil des im Vergleich dazu äußerst großen Volumens V, und zwar so dass ~~auf v~~ bei gleichförmiger Verteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen [Moleküle oder Kolloidteilchen] die Anzahl ν auf v entfallen würde. (~~Man möge~~ Falls sich ~~[illegible]~~ tatsächlich n Teilchen zur Zeit $t=0$ in v aufhalten, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit $W_n(n+k)$, dass eine Zunahme um k stattfinde ~~innerhalb des Zeitraums t~~ ~~dass~~ d.h. dass im Zeitpunkte t die Anzahl jener Teilchen $n+k$ betrage?

Die Beantwortung dieser Frage stützt sich auf zwei Tatsachen: 1) dass die Bewegung der einzelnen Teilchen von einander unabhängig erfolgt 2) dass für jedes derselben alle Lagen im Raume v gleich wahrscheinlich sind. Man hat dann zuerst die Wahrscheinlichkeit P zu bestimmen, dass ein einziges irgendwo in v befindliches Teilchen nach Ablauf der Zeit t sich außerhalb jenes Raumes befinde. Ist diese bekannt, so gehen wir weiter:

Wenn sich ~~[illegible]~~ nicht nur ein einziges, sondern n Teilchen anfangs in v befanden, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass irgendwelche i darunter ausgetreten, die übrigen $(n-i)$ aber in v verblieben seien:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \qquad (9)$$

Falls man aber die anfängliche Zahl n unbestimmt läßt und ~~voraussetzt, dass statistisches Gleichgewicht herrscht~~, die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ der verschiedenen Zahlen n gemäß der Formel (6) berücksichtigt, erhält man als allgemeine Wahrscheinlichkeit des Austrittes von m Teilchen:

$$\overline{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n)\, A_m = e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^m}{m!} = E_m \qquad (10)$$

~~[illegible]~~ dieselbe Größe muss nämlich auch die allgemeine Wahrscheinlichkeit E_m des Eintrittes von m Teilchen

Man hätte (dasselbe übrigens ebenso gut auch ~~noch~~ durch Analogie mit (?) erhalten können)

~~Andererseits erhält man bei Betrachtung des Eintretens von~~ ~~den~~ einzelnen ~~Teilchen in den betrachteten Raum~~, indem man bedenkt

das die durchschnittliche Anzahl der in Teilraum t eintretenden ebensoviel wie die der austretenden, nämlich

νP betragen muss

bestimmen, da im stationären Zustand der Austritt und Eintritt gleichberechtigte Ereignisse sind.

Damit sind die Faktoren gegeben, aus denen sich die gesuchte Grösse $W_n(+k)$ zusammensetzt. Denn eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n auf $(n+k)$ kann entweder dadurch zustande kommen, dass gar kein Teilchen austritt und gleichzeitig k neue eintreten

oder dass 1 " " $k+1$ " "

" 2 " " $k+2$ " " u.s.w.

Sonach ist:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i \, E_{i+k} = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \qquad \text{——(11)}$$

und in analoger Weise ist die Wahrscheinlichkeit für eine Verminderung der ursprünglichen Anzahl n um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \qquad \text{— — —(12)}$$

Aus diesen komplizierten Formeln ~~erhält man~~ lassen sich mittels verwickelter Summationen merkwürdigerweise recht einfache Resultate für den durchschnittlichen Betrag der Änderung der Teilchenzahl ableiten, welche in der Zeit t eintritt, wenn die Anfangszahl n beträgt:

$$\overline{\Delta_n} = (\nu - n) P \qquad \text{——(13)}$$

sowie für das allgemeine Änderungsquadrat bei unbestimmter Anfangszahl:

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P \qquad \text{- - —(14)}$$

Um die Bedeutung dieser Formeln zu würdigen, müssen wir noch zur Berechnung des Ausdruckes P zurückkehren, welcher dem vorher Gesagten zufolge die Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass ein anfangs irgendwo innerhalb v befindliches Teilchen nach Ablauf des Intervalles t sich ausserhalb v befinde. Man erhält somit P durch einfache Anwendung der Wahrscheinlichkeitsformel für die

(Verschiebungen, welche infolge der Brown'schen Bewegung eintreten:

$$P = \frac{1}{\left[2\sqrt{\pi D t}\right]^3}\,\frac{1}{v}\int d\tau \int e^{-\frac{(x-X)^2+(y-Y)^2+(z-Z)^2}{4Dt}}\,dV = \frac{1}{\left(2\sqrt{\pi D t}\right)^3 v}\int dv \int e^{-\frac{r^2}{4Dt}}\,dV \quad \text{---(15)}$$

worin r den Abstand eines Punktes innerhalb v von einem ~~Punkte~~ innerhalb des äußeren Raumes (V−v) gelegenen Punkte bedeutet und die erste Integration über den inneren, die zweite über den äußeren Raum zu erstrecken ist.

Ich habe die Rechnung für zwei Spezialfälle ausgeführt, nämlich den von Svedberg verwirklichten Fall, wo es sich um eine (dünne planparallele Schichte innerhalb ~~des~~ eines ~~[illegible]~~ (von kräftigem Licht durchstrahlte) größeren Flüssigkeitsvolums handelte,*) sowie einer (später) von Westgren ~~[illegible]~~ verwendete Anordnung, wo ~~es sich um~~ (die Verhältnisse in) einer ~~innerhalb~~ cylindrischen ~~[illegible]~~ Scheibe innerhalb zweier fester Wände Deckgläser beobachtet wurden.

Im ersteren Fall gelten die Näherungsformeln: exakt: $P = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\beta}^{\infty} e^{-y^2}dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1-e^{-\beta^2}\right]$ —(16)

a). für kurze Zeiten t:

$$P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1 - \frac{e^{-\beta^2}}{2\beta^2} + \dots\right]$$

b). für relativ lange Zeitintervalle t:

$$P = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\beta - \frac{1}{2!}\frac{\beta^3}{3} + \frac{1}{3!}\frac{\beta^5}{5} - \dots\right]$$

wobei β ~~ist~~ ein mit der Dicke der Schichte h zusammenhängender Ausdruck ist:

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$$

Für den Fall eines zylindrischen Volums ~~gilt~~ lässt sich P durch die Zylinderfunktionen mit imaginärem Argument: $I_n(t) = i^{-n} J_n(it)$ ausdrücken, und zwar gilt: $P = e^{-2\alpha}\left[I_0(2\alpha) + I_1(2\alpha)\right]$ ---(17)

~~wo sich für~~ wo α mit dem Zylinderradius a ~~durch~~ mittels der Relation

zusammenhängt: $\alpha = \frac{a^2}{4Dt}$

Dies lässt sich mittels der Reihenentwickelungen ausdrücken:

a). für große α (kleine t):

$$P = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}}\left[1 - \frac{1}{16\alpha} - \dots\right]$$

b). für kleine α (große t):

$$P = 1 - \alpha + \alpha^2 - \frac{5}{6}\alpha^3 + \frac{7}{12}\alpha^4 + \dots$$

Mehr als die Ausrechnung von P interessirt uns aber ~~[illegible]~~ jetzt dessen eigentliche Bedeutung. Wenn man sich nämlich seine Definitionsformel (15) vergegenwärtigt, sieht man sofort, dass es sich auch ~~[illegible]~~ auffassen lässt als derjenige Bruchteil einer anfänglich den Raum v gleichmäßig ausfüllenden Substanz, welcher in der Zeit t über ~~die~~ dessen Grenzflächen hinaus diffundiren würde, falls der Außenraum anfangs von jener Substanz völlig leer wäre.

Nun zur Formel ~~[illegible]~~ (13) zurückkehrend, sehen wir, dass die durchschnittliche Änderung der Teilchenzahl im Raume v sonach ~~betrachtet~~ in vollständiger Übereinstimmung mit der üblichen (makroskopischen) Diffusionstheorie erfolgt, welche eben jene Formel (13) (15) hiefür ergeben müsste. Das ist ein Resultat, auf welches wir uns später noch berufen werden.

Dagegen stellt die Formel ~~[illegible]~~ (14) gerade die Divergenz zwischen dem wirklichen mikroskopischen molekularen Verhalten und der makroskopischen, ~~durchschnittliche~~ mit Durchschnittswerten operirenden Betrachtungsweise in klares Licht. Ihr zufolge hängt also das durchschnittliche Quadrat der ~~Differenz der~~ im Zeitraume t eintretenden ~~[illegible]~~ Änderung der Teilchenzahl (welches man als allgemeines Maß der Veränderlichkeit ~~[illegible]~~ betrachten kann) von zwei Faktoren ab, der normalmäßig auf das betreffende Volum entfallenden Teilchenzahl ν

und dem Diffusionsfaktor P, welcher ausser von Gestalt und Grösse des Raumes v, vom Diffusionskoeffizienten D, insbesondere auch von der Länge des Zeitintervalles t zwischen zwei sukzessiven Beobachtungen abhängt.

Im Grenzfall ~~unendlich kurzer Zeitintervalle t wird natürlich auch das Veränderlichkeitsmaß $\overline{\Delta^2}$ gleich Null, während im entgegengesetzten Grenzfall~~ äusserst langer Zeitintervalle wird P gleich Eins, also $\lim_{t=\infty} \overline{\Delta^2} = 2\nu$. Letzteres ist auch von vornherein zu erwarten, da die Zustände innerhalb langer Zeitintervalle voneinander unabhängig werden, also einzeln nach Maßgabe des Zufallsgesetzes (6) berechnet werden können.

Für die Differenz je zweier aufeinanderfolgender Zahlen n_1, n_2 gilt also:

$$\overline{(n_1 - n_2)^2} = \overline{\left[(n_1-\nu)^2 - 2(n_1-\nu)(n_2-\nu) + (n_2-\nu)^2\right]}$$

und durch Mittelbildung folgt laut (7)

$$\lim_{t=\infty} \overline{\Delta^2} = \overline{(n_1 - n_2)^2} = \overline{(n_1-\nu)^2} + \overline{(n_2-\nu)^2} = 2\nu$$

Im Allgemeinen besteht jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeitsnachwirkung des vorhergegangenen Zustands, d.h. es ist wahrscheinlicher, dass die nachfolgende Zahl sich weniger von der vorhergehenden unterscheiden wird, und zwar wird der Unterschied desto weniger, je kürzer das betreffende Zeitintervall ist. Im Grenzfall unendlich kurzer Zeitintervalle t wird natürlich auch das Veränderlichkeitsmaß $\overline{\Delta^2}$ gleich Null.

Um nun diese Theorie an der von Svedberg angegebenen Zahlenreihe zu prüfen, habe ich eine Statistik der Häufigkeit der (502) Ambo-Zahlengruppen (n m) entworfen, in welche sich jene Zahlenreihe auflösen lässt. Diese Häufigkeiten je zweier aufeinanderfolgender Zahlen

gibt die nachfolgende Zusammenstellung I an.

I

n =	0	1	2	3	4	5	6	7
m = 0	45	35	19	7	5	–	–	–
1	40	55	40	17	10	1	–	1
2	19	42	35	27	26	2	1	0
3	6	23	22	13	5	–	–	–
4	2	8	10	4	6	2	–	–
5	–	1	2	2	–	–	–	–
6	–	1	–	– (1)	–	–	–	–
~~7~~								

II

n =	0	1	2	3	4	5	6	7
0	35·3	39·7	22·3	8·3	2·4	0·5	0·1	
1	39·7	59·6	42·0	18·9	6·2	1·6	0·3	0·1
2	22·3	42·0	36·3	19·5	7·5	2·2	0·5	
3	8·3	18·9	19·5	12·5	5·6	1·9	0·5	
4	2·4	6·2	7·5	5·6	2·9	1·1	0·3	
5	0·5	1·6	2·2	1·9	1·1	0·5	0·2	
6	0·1	0·3	0·5	0·5	0·3	0·2		

Nun lässt sich eine zweifache Kontrolle ausführen; einerseits lässt sich aus dem empirischen ~~Mit~~ $\overline{\Delta^2} = 2·25$ und dem empirischen $\nu = 1·55$ (mit Hilfe (14)) der Wert von $P = 0·726$ ermitteln, während die theoretische Formel (mit Hilfe der Einstein'schen Formel für D) unter Annahme der von Svedberg angegebenen Dimensionen der ~~Goldteilchen~~ Goldteilchen ($a = 10\,\mu\mu$) und des betrachteten Volumens ($h = 2\mu$) sowie der Intervall-Länge $t = \frac{1}{39}$ Minute einen Wert $P = 0·86$ ergeben würde, was in Anbetracht der nur beiläufigen ~~Bestimmung~~ Kenntnis jener Dimensionen gewiss als hinreichende Übereinstimmung zu betrachten ist.

Andererseits lassen sich mit Hilfe des so ermittelten P-Wertes aus unseren Formeln (11) (12) (15) die theoretischen Werte der relativen Häufigkeiten $H(n,m)$ der verschiedenen Zahlengruppen ermitteln, indem ~~die Wahrscheinlichkeit~~ offenbar gilt:

$$H(n,m) = W(n)\, W_n(m-n) \quad \text{--- (18)}$$

Die so theoretisch berechneten Werte ~~sind~~ sind in der Tabelle II verzeichnet. Das allgemeine Bild stimmt also ganz vortrefflich überein, so gut als man es bei einem Wahrscheinlichkeitsgesetz und einer so wenig zahlreichen Statistik nur erwarten kann.

%

	$\overline{k}_4 =$	$\overline{k}_{4bu} =$
n = 0	+ 1·03	+ 1·12
1	+ 0·45	+ 0·40
2	− 0·26	− 0·33
3	− 1·18	− 1·05
4	− 1·69	− 1·78
5	− 2·80	− 2·50

~~Man kann somit unsere Formeln als~~ Ich habe übrigens auch noch weiter reichende Kontrollrechnungen ausgeführt, in dem ich beispielsweise jede Zahl mit der ~~zweitnächsten~~ viertnächsten kombinierte, was einer ~~Verdoppelung~~ Vervielfachung des Zeitintervalles t entspricht, ferner in dem ich die Veränderlichkeitsquadrate für ~~jede~~ eine gegebene Zahl n bestimmte u.s.w. — die Resultate, ~~...~~ mit deren detaillierter Auseinandersetzung ich Sie nicht ermüden möchte, waren ebenfalls durchaus befriedigend. Tabelle für $\Delta \nu$

Die Bedeutung dieser Rechnungen liegt nun einerseits darin, dass sie den Zusammenhang zwischen Brown'scher Bewegung, Diffusion, und den Konzentrationsschwankungen klar legen. Man könnte demzufolge aus Beobachtungen, welche nach der Svedberg'schen Methode — und zwar am besten nach ~~vielleicht besser in~~ der (unlängst) von Westgren angewandten Modifikation (wo das Präparat zwischen Deckgläsern eingeschlossen beobachtet wird) angestellt werden, den Diffusionsfaktor P und daraus den Diffusionskoeffizienten D bestimmen, welcher gleichzeitig für die Brown'sche Bewegung maßgebend ist. Und das ist wohl eine weit einfachere und präzisere Methode als die unmittelbare Beobachtung der Brown'schen Bewegung der einzelnen Teilchen.

Wichtiger scheint mir aber der Umstand, dass dies das erste (experimentell genau durchgeführte) Beispiel einer Erscheinung ist, an welcher sich der Übergang zwischen makroskopisch irreversiblem Stadium ~~Verhalten~~ und den mikroskopischen Schwankungserscheinungen in allen Details, sowohl theoretisch wie experimentell verfolgen lässt. Ich hatte zwar an dieser Stelle vor drei Jahren ein anderes Beispiel dieser Art gegeben, nämlich die Brown'sche Bewegung eines Teilchens, das von einer elastischen Kraft beeinflusst wird, aber jenes hatte einstweilen nur eine ideelle Bedeutung, da diesbezügliche ~~Beobachtungen~~ Versuche noch nicht vorliegen, während es sich hier gerade um die als ~~Urbild~~ Typus eines irreversiblen Vorganges geltende Diffusion und um direkt ausführbare Beobachtungen handelt.

Unsere Untersuchung gibt uns ~~auch~~ somit die Mittel an die Hand, die Frage nach der Umkehrbarkeit sogenannter irreversibler Prozesse, oder was dasselbe ist, nach den Giltigkeitsgrenzen des II Hauptsatzes, welche damals in allgemeinerer Form behandelt wurde, wenigstens in ~~[illegible]~~ diesem Spezialfalle ganz exakt zu lösen und dabei experimentell zu kontrollieren. ~~[illegible]~~ wobei alle ~~[illegible]~~ Einzelheiten durch ~~wirklich~~ ausführbare ... illustriert werden ... und ausgeführte ~~[illegible]~~ Messungen kontrolliert werden kann.

Das Boltzmann'sche Grundprinzip der Erklärung der Irreversibilität (welches seinerzeit so heftig bekämpft, von Zermelo u. A. geradezu als widersinnig verworfen wurde) wird ~~[illegible]~~ uns schon durch die Tabelle I oder noch besser II klar demonstriert.

Wir sehen, dass im ~~[illegible]~~ Laufe genügend langer Zeiten jeder Zahlenwechsel (n m) ebenso häufig vorkommt, wie der umgekehrte Zahlenwechsel (m n) — wie auch aus den betreffenden Formeln nachgewiesen ist — in Übereinstimmung mit der seinerzeit von Loschmidt erhobenen Forderung der prinzipiellen Umkehrbarkeit aller molekularen Vorgänge.

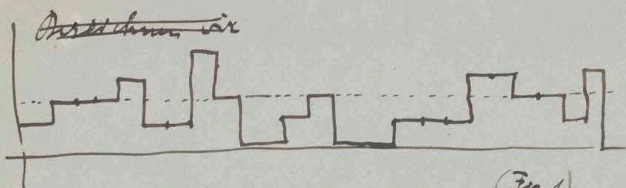
Andererseits sieht man aber auch, dass nach einer abnorm großen ~~[illegible]~~ Anfangszahl z.B. 5, ~~[illegible]~~ oder 6 im nächsten Zeitintervall ~~fast sicher~~ äußerst wahrscheinlich eine erheblich kleinere Zahl auftritt, dass also bei hoher Anfangskonzentration unvermeidlich ein Ausgleich durch Diffusion zu erwarten ist. // Allerdings wird der abnormale Anfangszustand im Laufe der Zeit infolge der zufälligen Schwankungen wieder einmal erreicht werden, aber bei größerer Abnormalität des Anfangszustands mag die Wiederkehrzeit so lang sein, dass die Wiederkehr tatsächlich praktisch nicht beobachtbar werden dürfte, so dass der Vorgang ~~[illegible]~~ irreversibel zu sein scheint.

Um die Sache quantitativ näher zu untersuchen, wollen wir den Begriff der (durchschnittlichen) Wiederkehrzeit näher präzisieren. Fassen wir nämlich einen bestimmten Wert n der Teilchenzahl ins Auge, ~~[illegible]~~ so kann es vorkommen, dass dieser Wert einmal auftritt und sofort von einem anderen Wert m gefolgt wird, oder die Zahl n kann zweimal hintereinander auftreten, dann einem anderen Wert Platz machen u. s. w.

Es entspricht das ~~genau~~ ganz der Boltzmann'schen Behauptung dass die ~~Entropie~~ (negative H-)Kurve von jedem ~~…~~ höheren H-Wert fast immer sofort nach abwärts gehe

*) dagegen Zermelo antwortete dass eine Curve nicht in jedem Punkt ein Maximum haben könne.

Wir kommen auf diesen Punkt später noch zurück.



(Fig. 1)

Bezeichnen wir nun mit N_k die Anzahl Fälle, wo der n-Zustand sich gerade in $(k-1)$ aufeinanderfolgenden Intervallen wiederholt, und andrerseits mit M_k die Anzahl der Fälle, welche durch Nichterscheinen der Zahl n in k aufeinanderfolgenden Intervallen charakterisiert sind. Dann lassen sich die Wahrscheinlichkeiten $W(n)$, $W_n(0)$, zufolge ihrer Bedeutung als relative Häufigkeitswerte, ausdrücken als:

$$W(n) = \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + -}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 \ldots + M_1 + 2M_2 + 3M_3 + -} = \frac{\Sigma\, kN_k}{\Sigma\, k(N_k + M_k)} \qquad (19)$$

$$W_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + -}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + - -} = 1 - \frac{\Sigma N_k}{\Sigma kN_k} \qquad (20)$$

Nun wollen wir als durchschnittliche Dauer Θ_n des n Zustands den Durchschnittswert der Zeiten bezeichnen, während welchen der n Zustand andauert:

$$T_n = \tau \frac{\Sigma kN_k}{\Sigma N_k} \qquad (21)$$

und als durchschnittliche Wiederkehrzeit die Zeitdauer, welche durchschnittlich vom Aufhören des n Zustands bis zu dessen nächstem Wiedereintritt verfließt:

$$\Theta_n = \tau \frac{\Sigma\, k M_k}{\Sigma M_k} \qquad (22)$$

wobei τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Da nun in langen Zeiträumen – welche hier vorausgesetzt sind – jede Zahl ebenso häufig

erscheinen wie verschwinden muss, ~~ist~~ gilt offenbar

$$\Sigma N_k = \Sigma M_k$$

und somit erhält man (aus (20)) für die durchschnittliche Dauer des n Zustandes:

$$T_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \qquad (23)$$

und für die durchschnittliche Wiederkehrzeit (aus (19)):

$$\Theta_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \cdot \frac{1 - W(n)}{W(n)} \qquad (24)$$

Eine Prüfung dieser Beziehungen an der Svedberg'schen Zahlenreihe gibt folgende Resultate:

n	T_1 ber.	T_1 emp.	Θ_1 ber.	Θ_1 emp.
0	1·47	1·6~~6~~7	5·54	4·48
1	1·55	1·50	3·16	3·09
2	1·38	1·37	4·05	3·98
3	1·23	1·25	8·09	7·13
4	1·12	1·23	20·9	16·0

(Zeitdauern als Bruchteile von Intervalllänge τ ausgedrückt)

Die Übereinstimmung ist im Allgemeinen befriedigend, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass zufällige Fehler hier, namentlich bei den grösseren Zahlen, einen erheblichen Einfluss ausüben, und dass auch die Tatsache, dass nur eine begrenzte Zahlenreihe zur Verfügung steht, eine grosse Fehlerquelle bildet.

An die Formel (24) lassen sich nun weitere interessante Folgerungen knüpfen. Handelt es sich uns um (grössere) Zahlen n, so ist sowohl $W(n)$ wie auch $W_n(0)$ relativ klein und es gilt angenähert:

$$\Theta_n = \frac{\tau}{W(n)} = \tau \cdot \frac{e^{\nu} n!}{\nu^n} \qquad (25)$$

Ein Zahlenbeispiel möge zeigen, wie ausserordentlich rasch diese Dauer anwächst, falls n zunimmt. Für die noch von Svedberg einmal beobachtete Zahl 7 würde eine Wiederkehrzeit von 1105 Intervalllängen = 27 Minuten folgen, dagegen z.B. für die Zahl 17 wäre $\Theta = 10^{13}\tau =$ 500 000 Jahre. Wäre also Svedberg von einem solchen auf irgend eine Weise künstlich hergestellten Konzentrationsverhältnis als Anfangszustand ausgegangen, so hätte er gewiss nie die (automatische) Wiederkehr desselben beobachten können.

——— Umkehrbarkeit der Diffusion, kontinuierliche Beobachtung

Nun erfordert ein Umstand noch eine weitere Untersuchung. Unsere Formeln gelten nämlich nur unter Voraussetzung einer intermittierenden Beobachtung, in gleich langen Zeitintervallen. Wie wäre die ganze Schlussweise abzuändern, wenn es sich um eine kontinuierliche Beobachtung handeln würde?

Der naheliegende Gedanke, in unseren Formeln (23, 24) zur Grenze $\lim \tau = 0$ überzugehen scheint auf den ersten Blick sowohl für die Dauer wie für die Wiederkehrzeit den Wert

$$\lim_{\tau=0} \Theta = \lim_{\tau=0} T = 0$$

zu geben, da für genügend kurze Zeiten

$$\lim W_n(0) = 1-(n+\nu)P \qquad (26)$$

gilt, und P gemäss (16) die Form annimmt:

$$\lim P = \frac{1}{\rho\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \qquad (27)$$

Offenbar hängt dies damit zusammen, dass die Brown'sche Bewegung im Sinne unserer Formel (1) in einer solchen Weise erfolgt, als ob ein unendlich Zickzackweg mit unendlich grosser Geschwindigkeit zurückgelegt würde. Der Grenzwert der mittleren Verschiebungsgeschwindigkeit $\frac{\sqrt{\Delta x^2}}{\tau} = \sqrt{\frac{2D}{\tau}}$ konvergiert ja offenbar gegen ∞ für $\tau=0$.

Also ~~erfolgt~~ würde jedesmal, wenn ein Teilchen die Grenzflächen des beobachteten Raumes durchstößt, eigentlich ein unendlich häufiges Hin- und Herschwanken der Teilchenzahl erfolgen.

(Fig 2)

und die Curve Fig. 1. wäre eigentlich zu ersetzen durch eine Zickzacklinie von der Art Fig 2). Da die Anzahl der Zahlenwechsel unendlich groß wäre, dagegen die Zeitstrecke endlich, würde natürlich für Ⓐ ein Durchschnittswert Null resultieren.

~~Nun sind wir~~ Hiermit stoßen wir aber gerade auf eine Lücke aller unserer bisherigen Betrachtungen. ~~gestattet~~

Die Brown'sche Bewegungsformel (1) ist nämlich nur für Zeiten gültig, ihrer Ableitung entsprechend ~~...~~ um groß im Verhältnis zu der in Hinsicht vorausgesetzten Schwankungen umfassend (welche erheblich ~~also~~) länger sind als die mittlere ~~...~~ Dauer der annähernd geradlinigen Bewegung der Teilchen; ~~was sich in der Bedingung ausdrücken läßt: $t \gg \frac{6D}{c^2}$ wo c die Molekulargeschwindigkeit~~

~~...~~ diese Bedingung läßt sich dahin präzisieren, dass der eben berechnete Wert der Verschiebungsgeschwindigkeit endlich bleiben muss, und zwar der Größe der Molekulargeschwindigkeit des Teilchens entsprechen*):

$$\sqrt{3}\sqrt{\frac{2D}{t}} \leq C$$

d.h.

$$t \geq \frac{2D}{C^2} \qquad (28)$$

* Ebenso verliert natürlich die Diffusionstheorie ihre Giltigkeit falls es sich um Vorgänge handelt deren Zeiträume jener Größenordnung merklich vergleichbar sind.

Für wesentlich kürzere Zeiten sind im Gegenteil alle Teilchenbewegungen als ungefähr geradlinig und mit der Geschwindigkeit C erfolgend zu betrachten, welche sich aus der Masse des Teilchens M mittels der bekannten Relation ~~zusammenhängt~~ berechnen läßt:

$$C = \sqrt{\frac{3HT}{NM}} \qquad (29)$$

Dementsprechend läßt sich jetzt die Größe P für sehr kurze Zeiten berechnen, indem man sich an den bekannten Ausdruck der Gastheorie erinnert, welcher die Anzahl von

*) Der Faktor $\sqrt{3}$ rührt von der Zusammensetzung der drei Componenten in XYZ her

Stößen angibt, die ~~pro Sekunde~~ in der Zeit t von einem Gase (~~N Gasmoleküle~~ pro cm³ enthaltend) gegen ~~jede~~ die Flächeneinheit ~~der~~ einer Wand ausgeübt werden:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}\, t$$

Da P die Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass ein anfangs irgendwo in v befindliches ~~Teil~~ Teilchen in der Zeit t über die Grenzfläche trete, ist es offenbar gleich der Anzahl Stöße, welche jenes durchschnittlich in der (sehr kurzen) Zeit t ausüben würde, also gilt, da $N = \frac{1}{v}$, und mit Rücksicht auf die Größe der Grenzfläche F, für Zeiten welche kürzer sind als der Grenzwert (28):

$$\lim_{t=0} P = \frac{F}{v}\,\frac{Ct}{\sqrt{6\pi}} \qquad (30)$$

(21?)

Wird nun dieser Ausdruck in unsere Formel (24, 26) eingesetzt, so erhält man sowohl für die ~~mittlere~~ durchschnittliche Dauer, wie auch für die Wiederkehrzeit (auch bei kontinuierlicher Beobachtung) endliche Grenzwerte:

$$T = \frac{v}{F}\,\frac{\sqrt{6\pi}}{C\,(n+\nu)} \qquad (31)$$

$$\Theta = T \cdot \frac{1 - W(n)}{W(n)} \qquad (32)$$

Darnach berechnet man die Wiederkehrzeit der Zahl 17 ~~statt~~ bei kontinuierlicher Beobachtung $\Theta = 161$ Tage; aber dabei wäre die durchschnittliche Dauer einer solchen Wiederkehr nur $T = 9 \cdot 10^{-7}$ Sekunden, also hätte ~~ein~~ ein experimentierender Physiker gewiss ~~auch einen solchen Zustand für~~ keine Gelegenheit, sich von der Reversibilität solcher Zustände zu überzeugen.

Noch viel auffälliger tritt die Grenze, welche die molekularen Schwankungserscheinungen von dem Bereich der ~~Irrev~~ scheinbaren Irreversibilität trennt, in dem Falle hervor, wenn ~~die mittlere~~ die Teilchenzahlen n, ν genügend groß ~~sind~~. Dann lässt sich die Größe $W(n)$ in der

bekannten Weise approximieren und man erhält für die Wiederkehrzeit einer gewissen Verdichtung $\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$:

$$\Theta = \frac{v\sqrt{6\pi \cdot 2\nu\pi}}{FC(n+\nu)} e^{\frac{\nu\delta^2}{2}} = \frac{v\pi}{FC}\sqrt{\frac{3}{\nu}}\, e^{\frac{\nu\delta^2}{2}} \qquad (33)$$

~~[illegible]~~ Auf Grund dieser Formeln habe ich eine ~~[illegible]~~ exakte Lösung eines schon öfters aufgeworfenen Problems zu geben versucht, welches ich bereits früher in etwas anderer, mehr approximativer Weise behandelt hatte, ~~[illegible]~~ betreffend die Möglichkeit einer automatischen Entmischung ~~eines Stickstoff Sauerstoff-Gemenges~~ der Luft in ihre Bestandteile. Wenn man die in einer Kugelfläche vom Radius a enthaltene Luftmenge in Betracht zieht, und die Zeit Θ berechnet, wann der Sauerstoff eine um 1% höhere Konzentration annimmt als die normale, so erhält man folgendes Bild:

a =	1	5·10⁵	3·10⁻⁵	2·5·10⁻⁵	1·10⁻⁵ cm.
Θ =	$10^{(10^{14})}$	10^{68}	10^{6}	1	10^{-11} Sek.
T =					

(für eine Schwankung $\delta = \frac{1}{100}$)

Für Volumina, welche mit blossem Auge beobachtbar sind resultieren also derart kolossale Wiederkehrzeiten, dass man die Diffusion für praktisch irreversibel ansehen muss, während andrerseits in den an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit stehenden Räumen die Konzentrationsschwankungen so gross sind und so rasch erfolgen, dass da von einer Irreversibilität keine Rede sein kann — ~~Es verliert da die Diffusion vollständig den Charakter, den wir mit diesem Worte verbinden~~ (Der Begriff der Diffusion in der üblichen Bedeutung des Wortes verliert da seine Anwendbarkeit — ebenso wie in der [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] der Diffusion [illegible]) obwohl auch hier, wie wir nachgewiesen haben, die durchschnittlichen Konzentrationsänderungen, von einem gegeb. Zustand aus, vollständig in Übereinstimmung mit der mathematischen Diffusionstheorie erfolgen.

Hiemit sind wir wenigstens im Bereich der Diffusionserscheinungen zu einer vollständigen Aufklärung der ehemals für unüberbrückbar angesehenen Widersprüche zwischen der Thermodynamik und der Molekularkinetik gelangt. Wir sehen, wie die auf den Irreversibilitätsbegriff gestützten klassische Diffusionstheorie durch die Theorie der Konzentrations

Bewegungen und der Konzentrations-Schwankungen zu ergänzen ist, indem letztere die – teilweise indeterministischen – Divergenzen zwischen dem Verhalten eines individuellen Systems und dem durchschnittlichen Verhalten einer Schar gleichartiger Systeme ins rechte Licht setzt, Erscheinungen, welche in der Physik des mikroskopisch Kleinen eine so große Rolle spielen.

Verallgemeinerungen

Es wäre recht verlockend, diese Betrachtungen auf andere als irreversibel angesehene Erscheinungen zu verallgemeinern. Beispielsweise lässt sich die Formel für das Veränderlichkeitsquadrat (14) auch in der Form schreiben:

$$\overline{\Delta^2} = 2\,\overline{\varepsilon^2}\,P \qquad (14')$$

wenn man berücksichtigt, dass $\nu = \overline{\varepsilon^2}$ laut (7) gleich dem durchschnittlichen Schwankungsquadrate ist. Nun aber liegt es nahe, diese Überlegung auf die Wärmeleitung zu übertragen. Aus einem allgemeinen Theorem der statistischen Mechanik kann man (nach Gibbs, Einstein, Lorentz u. A.) ableiten, dass ein Körper von der Wärmekapazität c, der sich im Wärmegleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, Energieschwankungen im durchschnittl. Betrage von

$$\overline{\varepsilon^2} = c\,\frac{HT^2}{N}$$

erfährt. Für die Schwankungsgeschwindigkeit dürfte somit obige Gleichung gelten, wenn man einfach in dem Ausdruck (15) für P den Diffusionskoeffizienten D durch den Wärmeleitungskoeffizienten k ersetzt. Mit Vorbehalt möchte ich sogar die Vermutung aussprechen, dass jene Gleichung ganz allgemein für ein jedes dissipatives System gilt, falls nur Schwankungen in der Nähe des Gleichgewichtszustands in Betracht gezogen werden und falls P sinngemäß den Bruchteil bedeutet, um welchen der in Betracht gezogene Parameter im Intervall t (unter Vernachlässigung der Schwankungen) durchschnittlich gegen die Gleichgewichtslage hin sich nähern wird.

Ebenso könnte man ganz allgemein den Begriff der Wiederkehrzeit zur Definition der

$$\overline{(x-x_0)^2} = \overline{x^2} + x_0^2 - 2x_0\bar{x}$$

$$= \frac{D}{\beta}\left[1-e^{-2\beta t}\right] + x_0^2\left[1+e^{-2\beta t}\right] - 2x_0^2 e^{-\beta t}$$

$$= \frac{D}{\beta}\left[1-e^{-2\beta t}\right] + x_0^2\left[1-e^{-\beta t}\right]^2 \qquad \overline{x_0^2} = \frac{D}{\beta}$$

$$\overline{\overline{(x-x_0)^2}} = \frac{D}{\beta}\left\{1-e^{-2\beta t} + (1-e^{-\beta t})^2\right\} = 2\overline{x_0^2} - 2(\bar{x}_0)^2 = 2\left[\overline{x_0^2} - \overline{x_0\bar{x}}\right]$$

$$= \frac{2D}{\beta}\left[1-e^{-\beta t}\right] \qquad = 2\left[\overline{x_0^2} - (\bar{x}_0)^2\right]$$

$$\overline{x_0 - x} = x_0\left[1-e^{-\beta t}\right]$$

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\varepsilon} = 2\,\frac{\overline{\Delta_x}}{x}$$

Giltigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffs benützen, indem man sagt: Irreversibel / Reversibel } erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand eine im Vergleich zur Beobachtungsdauer { lange / kurze } Wiederkehrzeit besitzt. Für praktische Rechnungen ~~[illegible]~~ entspringt daraus natürlich kein besonderer Nutzen, da man die Wiederkehrzeit ~~wie in den früher dargelegten Fällen~~ nicht allgemein zu berechnen versteht, aber vielleicht ist auch die rein begriffliche Klarstellung dieser Verhältnisse ~~scheint mir~~ von gewissem ~~Nutzen~~ Vorteil. ~~zu sein.~~

Mit diesen Bemerkungen, welche schon über den eigentlichen Rahmen dieser Vorträge hinausgehen, möchte ich die allgemeinen —vielleicht etwas allzu abstrakten— Erwägungen über das Verhältnis der makroskopischen und mikroskopischen Diffusions~~betrachtungen~~theorie beschliessen, und nächstes Mal ~~zu der Besprechung einiger~~ Darlegung einiger theoretischen Entwickelungen übergehen, welche mit den Experimenten über Diffusion kolloider Teilchen in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

II.

M. H.!

Unsere ~~heutigen~~ [Nun] Betrachtungen wollen wir (zur Besprechung) an ganz konkrete Probleme ~~anknüpfen~~ [übergehen], nämlich ~~an die~~ der von verschiedenen ~~Versuchen~~ Seiten unternommenen Versuche zur experimentellen Erforschung der Diffusion in kolloiden Lösungen; ~~sie werden~~ welche uns Gelegenheit bieten, unsere theoretischen Ausführungen über Äquivalenz d. Brown'schen Bewegungen und d. Diffusionstheorie in einem wichtigen Punkte zu ergänzen, d. i. bezüglich der Grenzbedingungen an festen Wänden, wie betreffs des Einflusses äußerer Kräfte, wie z. B. d. Schwerkraft.

Bekanntlich wurde (man hier bereits seit jeher) ~~ursprünglich~~ der Mangel einer Diffusionsfähigkeit oder die außerordentliche Langsamkeit der Diffusion geradezu als charakteristisches Merkmal für Kolloidsubstanzen angesehen, und es ist nicht ganz leicht, durch einwandfreie Experimente nachzuweisen, ~~ist man zu der Überzeugung gelangt~~, dass hier wie auf anderen Gebieten der Unterschied gegenüber kristalloiden Lösungen nur quantitativ ist. Von unserem heutigen Standpunkt sehen wir es als selbstverständlich an, dass Kolloide diffundieren, da ja ihre Teilchen Brown'sche Bewegungen ausführen, aber wenn von Diffusion derselben geredet wird, meint man solche Erscheinungen, bei welchen nicht die einzelnen Teilchen unterschiedslos verfolgt werden, sondern wo sich die diffusiven Konzentrationsänderungen im Großen beobachten lassen — so wie bei klassischen Diffusionsexperimenten.

~~Svedberg~~ Die ersten exakteren Messungen dieser Erscheinungen an eigentlichen Suspensionen sind wohl jene, welche Svedberg (1909–1911) an sehr kleinkörnigen Goldlösungen ausgeführt hat. Dabei wurde eine durch einen Zusatz von 1% Harnstoff beschwerte Schichte der Goldlösung mit reinem Wasser überschichtet, und die allmähliche Ausgleichung der Konzentration wurde mittels Messung des optischen Extinktionskoeffizienten in verschiedenen Schichten verfolgt; es ergab sich für eine Korngröße $a = 1{\cdot}33 \cdot 10^{-7}$ cm ein Diffusionskoeff. $D = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-6}$, was mit der theoretischen Formel $D = ..$, welche $D = 1{\cdot}31 \cdot 10^{-6}$ erfordert, ganz überraschend gut stimmt. Die Präzision derartiger Messungen dürfte aber nicht groß sein, da die Versuche gegen 5 Tage dauerten und unterdessen die Goldlösung bereits infolge Koagulation gewisse Veränderungen erlitt. Auch ist die Homogenität jener Lösungen wohl sehr fraglich. Bei gröberen, ~~submikroskopischen~~ submikroskopischen oder mikroskopischen Kolloidteilchen dürfte diese Methode kaum anwendbar sein

~~*) Es scheint ... (die verhältnismäßig langsamer diffundierenden) ... bemerkt zu haben, ... (und da müssen spezielle Methoden erdacht werden)~~

~~In der Praxis ...~~ und zwar in Anwendung ~~Diffusionserscheinungen~~ an den Wänden ~~...~~ festen Wänden gegenüber d. Diffusion.

Vorgänge über Adsorbierende Wände, Berechnung mittels Avogadro [illegible] 76 12

Die ersten Versuche, an grobkörnigen Kolloiden deutliche Diffusion nachzuweisen sind von L. Brillouin (1912) auf Anregung Perrin's unternommen worden, und dieselben scheinen mir, obwohl das Schlussresultat problematisch ist, umso interessanter, als sie eine gewisse Verwandtschaft aufweisen mit unserer später darzulegenden Koagulationstheorie, ~~sich daran anknüpfen lässt~~. Der Grundgedanke ist sehr einfach und sinnreich. In rein wässerigen Gummigutt-Lösungen haben die Gummigutt-Teilchen die Eigenschaft, dass sie von den meist gläsernen Gefäßwänden beim Anstoßen abprallen, Perrin bemerkte, dass sie in einer (sauren oder [illegible]) stark (über 95%) glyzerinhaltigen Lösung an den Gefäßwänden kleben bleiben, sobald sie mit denselben in Berührung kamen.

Wenn somit in glyzerinhaltiger Lösung eine Glasplatte eingetaucht wird, so muss sich dieselbe im Laufe der Zeit mit einer wachsenden Anzahl Gummigutt-Körnchen bedecken, während die Verarmung der angrenzenden Flüssigkeitsschichten durch Diffusion ausgeglichen wird. Die Anzahl der in gewisser Zeit angeklebten Teilchen, welche sich dann durch Abzählen der mikrophotographischen Aufnahme unter dem Mikroskop bestimmen lässt, ermöglicht somit eine Ermittelung des Diffusionskoeffiz. Und zwar meint Brillouin, dass sich hiezu die Formel für das durchschn. Verschiebungsquadrat

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt$$

benützen lasse, indem die Hälfte der Teilchen eine positive, die Hälfte eine negative Verschiebung erleide, somit in der Zeit t die Anzahl

$$M = \frac{\nu}{2}\sqrt{2Dt} \qquad (1)$$

Teilchen an der Glaswand kleben bleiben müsste (wenn ν die Anzahl Teilchen pro Vol. Einheit bedeutet). Auf diese Weise durch Auszählen von M und ν erhielt also Brillouin

$$D = \frac{2M^2}{\nu^2 t}$$

was ihm im Verein mit der Einstein'schen Formel $D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$ die Bestimmung der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl $N = 69 \cdot 10^{22}$ ermöglichte.

Nun ist aber jene Rechnungsmethode offenbar mangelhaft. Man ~~[illegible]~~ hätte nicht $\sqrt{\Delta x^2}$, sondern ~~den Absolut~~ den Durchschnittswert der absoluten Verschiebung $\overline{|\Delta x|} = \sqrt{\frac{4}{\pi} D t}$ zu benützen, ~~oder ... im Verhältnis~~ und überdies, was das Wichtigste ist, kommt es ja gar nicht auf die Größe der ~~im~~ Zeitpunkt t erreichten Verschiebung an, sondern ~~überhaupt~~ auch auf alle Verschiebungen in der Zwischenzeit. ~~Auch jene Teilchen müssen~~ ~~Im Mittelwert $\overline{|\Delta x|}$~~ Es kommen auch solche Teilchen vor, welche zwar zur Zeit t sich in der Anfangslage befinden, aber in der Zwischenzeit eine so große Elongation durchgemacht haben, dass sie mit der Wand in Berührung gekommen sind.

Befinden sich also (anfänglich) $n\,dx$ Teilchen in der Entfernung x von der Wand, so werden hievon (im Zeitraum t) diejenigen an der Wand haften bleiben, welche (in [illegible] im Zeitraum [illegible]) ~~durchschnittlichen~~ (oder anders ausgedrückt: ~~(in irgend einem Zeitpunkte [illegible])~~ maximale Elongation aus der Anfangslage ~~in ihrer Richtung~~ größer als x ~~[illegible]~~ erreicht hatte). Bezeichnen wir mit $W_t(x)\,dt$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein anfangs im Nullpunkt befindliches Teilchen ~~im [illegible] bis zur Zeit t. [illegible] Verschiebung~~ zum ersten Male im Zeitraum $t \ldots t+dt$ die positive Verschiebung x erleidet, so wird die ~~Wahrscheinlichkeit dass es bis zum Moment t~~ durchschnittliche ~~irgendeinmal die Verschiebung x erhalten habe: $\int_0^t W_t(x)\,dt$ und der Gesamtzahl der~~ Gesamtzahl der Teilchen welche aus einer in X unendlich ausgedehnten Flüssigkeitssäule in dem Zeitraum $t \ldots t+dt$ an die (Flächeneinheit der) Wand $x=0$ stoßen, betragen:

$$N = \nu \int_0^\infty W_t(x)\,dx \qquad \text{---} (2)$$

wo ν die Teilchenzahl pro cm³ bedeutet.

Es handelt sich also darum, ~~die [illegible]~~ jene Wahrscheinlichkeit $W_t(x)$ zu ermitteln, ~~oder was dasselbe ist;~~ das ist die ~~[illegible]~~ (die relative Anzahl der Teilchen ~~[illegible]~~, ~~die~~ welche bis zur Zeit t immer nur ~~[illegible]~~ kleinere Elongationen ~~Verschiebungen~~ als x aufwiesen und ~~[illegible]~~ erst im Zeitraum $t+dt$ die Verschiebung x (oder eine größere) erleiden.

14

Um ~~[illegible]~~ der unterwertigen Vorgänge Rechnung zu tragen ~~[illegible]~~ können wir)

(Gemäss dem was früher über die Gesetze der Brown'schen Bewegung gesagt wurde, ~~[illegible]~~

~~[illegible]~~ uns jedes ~~das~~ Teilchen in Zeitintervallen τ mit gleicher Wahrscheinlichkeit eine positive oder negative Verschiebung δ ausführend denken) (lassen sich nun ~~[illegible]~~ die Wahrscheinlichkeiten, dass die ~~[illegible]~~ positive Verschiebung um n Einheiten zum ersten Male beim m ten Wurf auftrete, durch sukzessive Betrachtung ermitteln, indem man ein ~~[illegible]~~ des Schemas aufstellt:

für $n = 2$

1

$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ — $m=1$ — ($\frac{1}{4}$)

$\frac{1}{4}$ $\frac{2}{4}$ — $m=2$

$\frac{1}{8}$ $\frac{3}{8}$ $\frac{2}{8}$ — $m=3$

$\frac{1}{16}$ $\frac{4}{16}$ $\frac{5}{16}$ — $m=4$ — ($\frac{2}{16}$)

$\frac{1}{32}$ $\frac{5}{32}$ $\frac{9}{32}$ $\frac{5}{32}$ — $m=5$ — ($\frac{5}{64}$)

~~Führt man diese Rechnungen~~

Berechnet man diese (in Kreisen eingetragenen) Brüche für sukzessive m und n Werte so erhält man das Schema

$n=$	1	2	3	4	5	6	7	
$m=1$	$\frac{1}{2}$							
2		$\frac{1}{4}$						
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{1}{8}$					
4		$\frac{2}{16}$		$\frac{1}{16}$				
5	$\frac{2}{32}$		$\frac{3}{32}$		$\frac{1}{32}$			
6		$\frac{5}{64}$		$\frac{4}{64}$		$\frac{1}{64}$		
7	$\frac{5}{128}$		$\frac{9}{128}$		$\frac{5}{128}$		$\frac{1}{128}$	
8		$\frac{14}{256}$		$\frac{14}{256}$		$\frac{6}{256}$		$\frac{1}{256}$

~~[illegible]~~ ~~man findet leicht~~ Das allgemeine Bildungsgesetz dieser Koeffizienten a_{nm} ergibt sich leicht, wenn man bemerkt, dass sie (in einfacher Beziehung stehen zu den betreffenden Binomialkoeffizienten).

Es gilt nämlich

$$a_{nm} = \frac{n}{m\, 2^m} \binom{m}{\frac{m-n}{2}}$$

und dieser Ausdruck lässt sich für grosse n, m in derselben Art ~~[illegible]~~ approximieren, wie das bei Ableitung der Br. B. geschah; es ist a_{nm} gleich Null, falls $(m-n)$ ungeradzahlig ist und gleich

$$\lim a_{nm} = \sqrt{\frac{2}{\pi m}}\, \frac{n}{m}\, e^{-\frac{n^2}{2m}}$$

falls $(m-n)$ gerade ist; wird also: $n = \frac{x}{\delta}$, $m = \frac{t}{\tau}$, $D = \frac{\delta^2}{2\tau}$ gesetzt, so erhält man durch den Grenzübergang für die gesuchte Wahrscheinlichkeitsgröße:

$$W_\tau(x)\,dt = \lim\left[a_{n,m}\cdot\frac{dt}{2\tau}\right] = \frac{x\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dt}{2\sqrt{\pi D t^3}} \qquad \text{---(3)}$$

Nach dieser Formel hätte man also ~~beispielsweise~~ die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, dass ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen (infolge einer Molekularbewegung) im Zeitraum $t \ldots t+dt$ zum ersten Mal die Abszisse x überschreitet, und eine ähnliche, nur durch Berücksichtigung der superponierten Schwerkraftsbewegung verallgemeinerte Formel ist bei der exakten Berechnung der bekannten Millikan–Ehrenhaft'schen Versuche über Elektronenladung anzuwenden.

Zu unserer Aufgabe zurückkehrend, sehen wir also, dass die Anzahl der im Zeitraum $t \ldots t+dt$ an der Wand ~~ist~~ anklebenden Teilchen gegeben ist ~~wird~~ durch

$$N\,dt = \frac{\nu\,dt}{2\sqrt{\pi D t^3}}\int_0^\infty x\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx = \nu\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,dt \qquad \text{---(4)}$$

und die Gesamtzahl, der ~~welche~~ bis zum Zeitpunkt t daran haften geblieben ist,

$$M = \nu\int_0^t\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,dt = \frac{2\nu\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \qquad \text{---(5)}$$

~~was also ein im Verhältnis~~ was also ein im Verhältnis $2\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ grösseres Resultat gibt als Brillouin's Berechnung.(1) Aus den Versuchen dieses Forschers ~~würde~~ würde also für D ein im Verhältnis $\frac{\pi}{8}$ zu kleiner Wert von D folgen und dementsprechend ein ganz vollständig falscher Wert für die Loschmidt'sche Zahl ($N = 1.76\cdot10^{22}$). Das zeigt, dass jene Methode noch an einem prinzipiellen Fehler leiden muss.

Die Aufklärung dieses Widerspruches scheint mir recht einfach: ~~Man könnte vermuten~~ ~~Es ist eben~~ Es zeigt sich eben, dass die Voraussetzung dass (bei jener Versuchsanordnung) ein jedes an die Wand stossende Teilchen an derselben sofort haften bleibt! bei jenen Versuchen nicht erfüllt war. ~~Das war ja eine~~ Voraussetzung, ~~welche sich~~ lässt sich zwar direkt experimentell nicht beweisen ~~lässt~~, da es nicht möglich ist, zu konstatieren, ob die Teilchen wirklich schon beim ersten Anstoss an die Wand haften bleiben, oder ob sie durchschnittlich mehrere Male anstossen müssen, bevor ein Festhaften erfolgt.

Falls letzteres der Fall ist, ~~folgt~~ erklärt sich die Verminderung der beobachteten Zahl der anhaftenden Teilchen ohneweiters. ~~[illegible]~~ Der physikalische Grund des Haftenbleibens dürfte — wohl analog wie mit elektrosmotischen Erscheinungen zu illustrieren — darin liegen, dass die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche der Wand und der Teilchen, welche sonst sozusagen wie ein elastisches Polster wirkt, ~~verschwindet~~ infolge des Glyzerin- oder Elektrolytzusatzes, ~~ebenso wie bei Elektrolytzusatz~~, verschwindet, ~~[illegible]~~ so dass die Kapillaren Anziehungskräfte zur Wirkung kommen (oder vielleicht auch ~~sogar~~ spezielle Anziehungskräfte entstehen). ~~[illegible]~~ Es wäre also wohl zu erwarten, dass ein sofortiges Haftenbleiben erfolgt, falls die Wand vollständig entladen ist (wie z.B. die bei starkem Elektrolytzusatz stattfand); ob dies aber bei jenen Versuchen der Fall war, ist ganz unbekannt.*)

So sinnreich also auch jene Methode ist, scheint sie praktisch zur Gewinnung zuverlässiger Resultate nicht geeignet zu sein.

Jetzt wollen wir aber noch der mathematischen Seite der Untersuchung einige ~~Augenblicke widmen~~.

Kann man nicht auch hier in irgend einer Form die ~~[illegible]~~ makroskopische Diffusionstheorie anwenden, anstatt auf den mikroskopischen Mechanismus der Brown'schen Verschiebungen zurückzugehen? Offenbar ~~ist dies~~ erfordert dies nur, dass man die Eigenschaft der die Teilchen adsorbierenden Wand mathematisch ausdrücke, und zwar genügt hiezu die Grenzbedingung, dass die Teilchenkonzentration u an der Wand fortwährend gleich Null ~~[illegible]~~ erhalten wird.**)

Tatsächlich lassen sich unsere früheren Formeln in einfacher Weise ~~[illegible]~~ wiederfinden, wenn man die Lösung der Aufgabe kennt, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ~~anfänglich~~ zur Zeit $t=0$ von $x=0$ bis $x=\infty$ die gleichförmige Konzentration $\frac{\nu}{V}$ besitzt und welche außer der Differentialgleichung für Diffusion

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad (6)$$

die Grenzbedingung $u=0$ für $x=0$ für alle Zeiten $t<0$ erfüllt.

*) ~~[illegible]~~ Auch wäre es möglich, dass die Br. B.-Formel in unmittelbarer Nähe der Wand infolge vermehrten Zähigkeitswiderstandes eine Korrektur verlangt.

**) Da die „Geschwindigkeit" der Br. B. auf unendlich kleine Distanzen ∞ ist, muss jene Eigenschaft der Wand eine vollständige Entfernung aller Teilchen aus einer unendlich dünnen Schichte bewirken)

Auch ~~ist [illegible] dass~~ kann unsere Rechnung nur dann Gültigkeit beanspruchen, falls die Anzahl der anklebenden Teilchen so gering ist, dass sie sich gegenseitig nicht behindern.

Diese Lösung lautet bekanntlich:

$$u = \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}\, dy \qquad ---(7)$$

und daraus folgt für die ~~zu~~ im ~~Zeiteinheit~~ Zeitraum $t + \dots t + dt$ an der Wand ~~[illegible]~~ $x = 0$ ausgeschiedene Substanzmenge

$$N\, dt = D \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=0} = \nu \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

also dieselbe Formel (4) wie ~~[illegible]~~ nach der früheren Rechnungsmethode.

In analoger Weise lässt sich auch unsere frühere Formel ~~[illegible]~~ (3) wiederfinden, wenn man berücksichtigt, dass

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] \qquad (8)$$

die ~~[illegible]~~ sogen. Hauptlösung der Diffusionsgleichung ~~[illegible]~~ unter der Nebenbedingung $u = 0$ für $x = 0$ ist ~~[illegible]~~, welche das allmähliche Diffundieren einer anfangs im Punkte x_0 angehäuften Substanz vorstellt, vorausgesetzt dass die Wand $x = 0$ die Eigenschaft habe, jene Substanz vollkommen zu absorbieren. Die an die Wand ausgeschiedene Substanzmenge $D \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=0}$ ergibt sich dann ganz in Übereinstimmung mit (3).

Wir ~~[illegible]~~ sehen also, dass auch hier die durchschnittliche Wirkung, welche aus ~~[illegible]~~ der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen, vereint mit der adsorbierenden Wirkung der festen Wand, ~~[illegible]~~ resultiert, sich nach der Diffusions Theorie berechnen lässt, und zwar indem man die ~~[illegible]~~ Grenzbedingung einführt, dass die Teilchenkonzentration an der festen Wand fortwährend Null sei.

~~*) [illegible] die durchschnittliche Anzahl der Teilchen welche ... zum ersten Mal~~

Das scheint ja sehr plausibel zu sein, und wir werden wohl berechtigt sein, wenn man den Mechanismus der Diffusion vor Augen hält, ganz allgemein den Satz auszusprechen, dass die Anzahl der Teilchen, welche eine gewisse Fläche in einem gegebenen Zeitraum $t \dots t + dt$ zum ersten Male (seit $t = 0$) durchsetzen, ~~[illegible]~~ aus der Diffusions Gleichung mit entsprechenden Grenzbedingungen ~~[illegible]~~ zu berechnen ist.

Daran wollen wir gleich eine gewisse Anwendung dieser Überlegungen knüpfen, welche uns ~~später~~, bei näherer Darlegung der ~~der später näher darzulegenden~~ Koagulationstheorie, ~~[illegible]~~ nützlich sein wird. Stellen wir uns nämlich die Aufgabe, in ganz analoger Weise die Anzahl Suspensionsteilchen zu berechnen, welche in der Zeit t an einer (vollkommen) adsorbierenden Kugelfläche (vom Radius R) haften bleiben würden.

Da handelt es sich offenbar nur darum, die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u$$

mit den Nebenbedingungen

1). $u = c$ für: $t=0$ und alle $r > R$

2). $u=0$ für: ~~[illegible]~~ $r = R$ und $t > 0$

zu finden. ~~$\lim r^2 \frac{\partial u}{\partial r} = 0$~~

Da die Konzentration u offenbar nur vom Radius und der Zeit abhängt, kann die Lösung ~~[illegible]~~ mittels bekannter Methoden bewerkstelligt werden, indem man die Differentialgleichung transformiert in ~~[illegible]~~ — — (9)

$$\frac{\partial (ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (ru)}{\partial r^2}$$

und sich die (mathematische) Analogie dieses Beispiels mit (Beispielen der linearen Wärmeleitung) ~~den früher besprochenen~~ zu Nutze macht. Man findet so folgende Lösung: — — (10)

$$u = c\left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2}dx\right]$$

und man kann am einfachsten a posteriori die Tatsache verifizieren, dass sie die Differential-Gleichung (9) wie auch die Grenzbedingungen erfüllt.

Daraus ~~ergibt sich~~ folgt für die Menge der in der Zeit $t \ldots t+dt$ durch Diffusion sich an der Kugelfläche R ausscheidenden Substanz: — — — — — (11)

$$J\,dt = 4\pi D R^2 \frac{\partial u}{\partial r}\Big|_{r=R} dt = 4\pi D R c\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt$$

und für die Menge, welche ~~[illegible]~~ vom Anfang an bis zur Zeit t abgeschieden wird: — — — — — — — (12)

$$M = \int_0^t J\,dt = 4\pi D R c\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]$$

Diese Formeln ~~gestatten~~ sind also einerseits ~~wohl~~ für Fälle gewöhnlicher, sagen wir „klassischer" Diffusion verwendbar, wie beispielsweise Ausscheidung von ~~[illegible]~~ übersättigtem Wasserdampf an kugelförmigen Kondensationskernen, andrerseits für Beispiele, ~~wie die~~ wo es sich um das Absetzen von Kolloidteilchen aus einer anfangs homogenen Lösung an einer adsorbierenden Kugelfläche handelt. In letzterem Falle geben sie die durchschnittliche Anzahl der betreffenden Teilchen an, um welche die wirkliche Anzahl in zufälliger Weise herum schwanken wird.

Wenn es sich uns darum handeln würde, könnten wir übrigens auch jene Schwankungen leicht berechnen, da die Bewegungen der einzelnen Kolloid-Teilchen unabhängig von einander erfolgen, also ganz analoge Wahrscheinlichkeits-Formeln gelten wie für die Konzentrationsschwankungen. Bezeichnen wir den Ausdruck $4\pi DR\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]$ mit $\varphi(t)$, die Anzahl der Teilchen pro Volumeinheit mit ν, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit t

kein Teilchen ausgeschieden worden sei $W(0) = e^{-\nu\varphi}$

gerade nur ein $W(1) = \nu\varphi\, e^{-\nu\varphi}$

" " zwei $W(2) = \frac{(\nu\varphi)^2}{2} e^{-\nu\varphi}$ u. s. w.

und als durchschnittliche Anzahl resultiert natürlich wieder der Wert $\nu\varphi$.

~~[illegible]~~ Reflektierende Wand

Nach dieser Abschweifung kehren wir nun wieder zur Frage nach der experimentellen Messbarkeit der Diffusion an grob dispersen Kolloiden zurück.

Da ist nun außer Brillouin's Arbeit eine sehr schöne Untersuchung Westgren's (1914) zu nennen, in welcher wiederum von festen Wänden, aber nicht von adsorbierenden, sondern reflektierenden Gebrauch gemacht wird. (Dies entspricht vorzugsweise dem normalen Verhalten einer Kolloid-Lösung, deren Teilchen im Allgemeinen, solange keine elektrische Doppelschicht wirksam ist, keine Tendenz haben, an den Wänden zu kleben.) Die mathematische Theorie derartiger Fälle ist ganz analog ~~dem~~ dem vorhergehenden Falle; wir können wiederum die Diffusionstheorie zur Berechnung der Verteilung benützen, nur müssen wir die Grenzbedingung einführen, dass die reflektierende Wand keine

Substanz durchlässt, also muss für die Fläche der Wand $\frac{\partial n}{\partial N} = 0$ ~~gesetzt~~ gelten.

Nehmen wir beispielsweise an, ~~die Teilchen gehe anfangs von der Abscisse x_0 aus, und~~ die ~~Wand~~ Ebene $x=0$ wirke als reflektierende Wand und fragen wir nach der Modifikation, welche die Brown'sche Bewegung eines zu Anfang der Zeit von ~~Punkt~~ der Abscisse $x = x_0$ ausgehenden Teilchens durch die Gegenwart jener Wand erfährt. Durch Anwendung des bekannten Reflexionsprinzips ~~welches~~ erhalten wir die Lösung als Superposition zweier Quellen in $\pm x_0$; die Wahrscheinlichkeit, ~~[illegible]~~ dass das Teilchen sich zur Zeit t im Abschnitt $x \ldots x+dx$ befinde, wird also:

$$W(x_0, x, t)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] dx \qquad \text{---} (13)$$

Daraus kann man ganz allgemein die durchschnittlich aus einer gewissen Anfangsverteilung $n = \varphi(\xi)$ resultierende Endverteilung durch Superposition der Einzelwirkungen erhalten:

$$n = \int_0^\infty \varphi(x_0)\, W(x_0\, x\, t)\, dx \qquad \text{---} (14)$$

Westgrens Anordnung erfordert aber keine derlei Rechnungen. Er konzentrierte die Teilchen sämmtlich an der X Ebene [und zwar dadurch, dass die betreffende ~~[illegible]~~ mikroskopische Kammer in passender Weise auf einer Zentrifuge befestigt und eine Zeitlang der Wirkung der Zentrifugalkraft ausgesetzt wurde, welche die Teilchen ~~[illegible]~~ zur X Ebene trieb] und beobachtete dann das allmähliche Wegdiffundieren derselben. ~~für welches~~ Da für die Teilchen in diesem Falle offenbar die verdoppelte gewöhnliche Brown'sche Bewegungsformel gelten muss:

$$W(x,t)\,dx = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\, dx \qquad \text{---} (15)$$

welche aus (13) für $x_0 = 0$ resultiert, folgt für die in einem gewissen Zeitpunkt gemessenen Teilchenzahlen in zwei Abständen x_1, x_2:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{x_1^2 - x_2^2}{4Dt}}$$

woraus sich D berechnen lässt:

$$D = \frac{(x_2^2 - x_1^2)}{4t(\lg \nu_1 - \lg \nu_2)}$$

So ergaben sich für verschiedene Gold- und Selensole ~~mit Teilchen von 65–133 μμ~~ Werte des Diffusionskoeffizienten von 3·6 bis $5{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$, und durch gleichzeitige Bestimmung der Teilchendurchmesser (65–133 μμ) mittels der Stokes'schen Formel oder mit Hilfe Beobachtung des Sedimentationsgleichgewichts wurde nachgewiesen, dass die Formel $D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$ mit diesen Werten sich in sehr guter Übereinstimmung befand.

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint diese Methode ganz einwandfrei und sie bietet auch den Vorteil, dass sie im Prinzip auf jede Art kolloidaler Substanz anwendbar ist, welchem nur der Nachteil einer etwas grösseren experimentellen Komplikation — im Vergleich mit Brillouin's Methode — gegenüber steht.

Wirkung äusserer Kräfte (insbes. Schwerkraft) auf die D.

Nachdem wir also an der Hand dieser zwei experimentellen Methoden die Rolle kennen gelernt haben, welche feste – adsorbierende oder reflektierende – Wände bei der Diffusion der Kolloide spielen, wollen wir uns noch einem weiteren Faktor zuwenden, welcher in der Praxis von grosser Wichtigkeit ist: dem Einfluss der Schwerkraft. Die Sache ist sehr einfach, wenn ~~man sich von vornherein auf den Standpunkt stellt, dass~~ es sich nur um die Aufgabe handelt, die allgemeine Verteilung im stationären Gleichgewichtszustand zu finden. Wie seinerzeit Einstein und ich bemerkt haben, muss auf das sogenannte Sedimentationsgleichgewicht das Exponentialgesetz der Aerostatik Anwendung finden, was später durch die schönen Versuche Perrins und dessen Schüler bestätigt und zur Ausarbeitung einer sehr präzisen Bestimmungsmethode der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl benützt wurde, nämlich es muss gelten:

$$\nu = \nu_0 \, e^{-\frac{N}{HT}\frac{4}{3}a^3\pi(\rho-\rho_0)g\,x} \quad \text{--- (16)}$$

~~Wenn es sich aber um die mikroskopische~~ Wenn man aber die ganze Erscheinung gründlich verstehen ~~will~~ will, muss man die mikroskopische Analyse des Vorganges ausführen, d.h. man muss ~~[illegible]~~ untersuchen, in welcher Weise die Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen infolge der Schwerkraft und der Gegenwart eines festen, reflektierenden Gefässbodens modifiziert werden, was eine wesentlich schwierigere Aufgabe ist. ~~Ein~~

Würde nur die konstante Schwerkraft ins Spiel kommen, ~~und~~ ohne dass eine Begrenzung durch reflektierende Gefässwände zu berücksichtigen wäre, so könnte man die Lösung ~~[illegible]~~ ohne Schwierigkeit einfach daraus ableiten, dass die Schwerkraft eine konstante fortschreitende Bewegung mit der Geschwindigk. c hervorruft, welche sich über die Brown'sche Bewegung superponiert. Es würde also ~~gelten für die [illegible]~~ die modifizierte Brown'sche Bewegungsformel gelten:

$$W(x, x_0, t)\, dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x-x_0-ct)^2}{4Dt}}\, dx \qquad (17)$$

~~indem~~ in welcher an Stelle der Ausgangsabszisse x_0 die Grösse $x_0 - ct$ auftritt.

Das mittlere Verschiebungsquadrat ist in diesem Falle:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt + (ct)^2$$

und man sieht, dass für genügend kurze Zeiten das zweite Glied im Verhältnis zum ersten verschwindet. Da die Geschw. der Verschiebg bei Br. B. anfangs ∞ gross ist, so ist auch unmittelbar, ohne Rechnung verständlich, dass die Bewegung anfangs rein „Brownisch" erfolgt, und sich erst im Laufe der Zeit die allmähliche Verschiebung infolge der Schwerkraft bemerkbar macht.

Infolge dessen ~~[illegible]~~ kommen wir zu der physikalisch wichtigen Schlussfolgerung, dass auch im Falle variabler Kräfte für genügend kurze Zeiten das Superpositionsprinzip gelten muss, und dies ermöglicht uns ~~[illegible]~~ die Verallgemeinerung der Theorie der Diffusion ~~Brown'schen Bewegung~~ für den Fall, dass die betreffenden Teilchen von irgend welchen Kräften beeinflusst ~~wird~~

~~Da~~ Haben wir es mit ~~kolloid~~ Teilchen zu tun, welche unter Einfluss einer Kraft $f(x)$ die durchschnittliche Geschwindigkeit $\beta f(x)$ erlangen, so ~~ist~~ resultiert die Teilchenmenge, welche durch die Flächeneinheit eines Querschnittes x durchströmt, aus Superposition ~~der~~ jener konstanten Geschwindigkeit und der Diffusionsströmung:

$$-D \frac{\partial u}{\partial x} + \beta u f(x)$$

und somit erhält man die Differentialgleichung für u:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial}{\partial x}\left[u f(x)\right] \qquad \text{---} (18)$$

Sie definiert die Verteilung einer diffundierenden Substanz, welche unter Einfluss einer äusseren Kraft $f(x)$ steht. ~~und~~ Andrerseits, können wir sie im Sinne des Äquivalenzprinzipes, ~~falls man sie~~ auf ein einzelnes Kolloid-Teilchen beziehen, und erhalten so die ~~totale~~ relative Häufigkeit der verschiedenen Lagen desselben, d.h. bestimmen wir erhalten die der Verallgemeinerung der Brown'schen Bewegung entsprechende betreffende Wahrscheinlichkeits-Funktion.

Eine Probe können wir sofort ausführen, da ich für einen Spezialfall, d.i. für die Annahme einer elastischen, in die Ruhelage zurückwirkenden Kraft, die betreffende Wahrscheinlichkeitsfunktion ~~W~~ $W(x)$ auf direktem synthetischen Wege ermittelt hatte. Es ist das jenes Beispiel, welches ich an dieser Stelle vor drei Jahren besprochen hatte, ~~die~~ es war nämlich:

$$W(x\, x_0\, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D\left(1 - e^{-2\gamma t}\right)}}\; e^{-\frac{\gamma\left(x - x_0 e^{-\gamma t}\right)^2}{2D\left(1 - e^{-2\gamma t}\right)}} \qquad (19)$$

und tatsächlich verifiziert man mittels direkter Rechnung leicht, dass diese Funktion die Differentialgleichung (18) unter der Annahme: ~~( )~~

$$\beta f(x) = -\gamma x$$

erfüllt.

Ebenso würde also auch für andre Kraftgesetze f jene Differentialgleichung ~~...~~

das beste Mittel zur Auffindung der betreffenden molekularen Bewegungsformel geben, jedenfalls ein weit einfacheres, als der früher von mir angewandte synthetische Weg, welcher in komplizierteren Fällen offenbar aussichtslos ist.

~~Hier~~ Übergang zur Sedimentations-Verteilung, Widerspruch mit üblichem ~~Standpunkt~~ Entropiebegriff

Kehren wir nun zu unserer speziellen Aufgabe zurück, so haben wir das Glied $\beta f(x)$ durch die konstante, der Schwerkraft entsprechende Fallgeschwindigkeit c zu ersetzen:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + c \frac{\partial W}{\partial x} \qquad \text{--- (19)}$$

während die Wirkung des festen, reflektierenden Gefässbodens $x=0$ offenbar darin besteht, die Substanzströmung in jenem Querschnitt gleich Null zu machen:

$$D \frac{\partial W}{\partial x} + cW = 0 \qquad \text{für } x=0$$

Man kann nun ~~die betreffende Lösung~~ diese Aufgabe mittels einer einfachen mathematischen Transformation auf eine einfachere reduzieren, wenn man bemerkt, dass die Annahme

$$W = U e^{-\frac{c}{2D}(x-x_0) - \frac{c^2 t}{4D}} \qquad \text{--- (20)}$$

die obige Gleichung erfüllt, falls die Funktion U so gewählt wird, dass

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

ist.

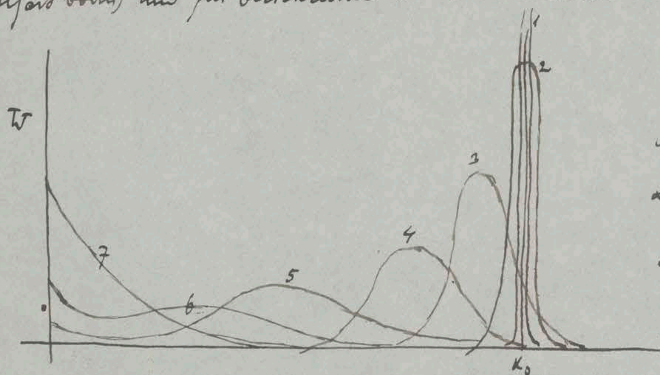
Den Grenzbedingungen a). $W=0$ β). $\frac{\partial W}{\partial x}=0$ c). $\frac{\partial W}{\partial x} + hW = 0$ für $x=0$

entsprechen hiebei die Bedingungen a). $U=0$ b). $U - \frac{2D}{c}\frac{\partial U}{\partial x} = 0$ c). $\left(h - \frac{c}{2D}\right) U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0$

Auf diese Weise wird also die Sache auf die schon anderweitig bekannten Lösungen der Wärmeleitungsgleichung reduziert, und man erhält so als die unserem Falle entsprechende Hauptlösung:

$$W(x,x_0,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz \qquad \text{--- (21)}$$

Es stellt ~~[illegible]~~ (also dieses $W(x, x_0, t)\,dx$) die Wahrscheinlichkeit vor, dass ein Teilchen, welches zu Anfang der Zeit sich im Punkte x_0 befunden habe, zur ~~[illegible]~~ Zeit t sich in dem Gebiet $x \ldots x+dx$ aufhalte. Die Formel ist ~~recht~~ weit komplizierter als die gewöhnliche Formel der B. B., aber man kann ihre Bedeutung an der Hand der graphischen Darstellung studieren, welche die Curven $W(x)$ ~~$W(x, x_0, t)$~~ für ~~einen relativ großen~~ ein gegebenes x_0 (relativ große Entfernung vom Gefäßboden) und für verschiedene t-Werte veranschaulicht:



~~[illegible]~~ Stellen wir uns vor, dass eine größere Anzahl Teilchen zur Zeit Null vom Punkt x_0 ausgeht, so ist deren Bewegung im ersten Moment (1, 2) identisch mit der gewöhnlichen Brown'schen Molekularbewegung. Mit der Zeit (3, 4, 5) macht sich die Wirkung der Schwerkraft in der mit konstanter Geschwindigkeit c fortschreitenden Verschiebung des Punktes der maximalen Dichte fühlbar, indem natürlich gleichzeitig der Teilchen-Schwarm sich infolge der diffusiven Bewegungen seitlich immer mehr ausbreitet. Gelangt er in genügende Nähe des festen Gefäßbodens, so macht sich eine Rückstauung (5, 6) an demselben bemerkbar, welche immer zunimmt, bis schließlich (im Laufe langer Zeiten) die dem Sedimentations-Gleichgewicht entsprechende exponentielle Verteilung:

$$W(x, x_0, t) = \frac{c}{D}\, e^{-\frac{cx}{D}} \qquad \text{— — —} \quad (22)$$

erreicht wird. ~~die mit der aerostatischen Höhenformel identisch ist, wie man sich durch Einsetzen des Wertes für die Fallgeschwindigkeit $c = \frac{2}{9}\frac{a^2(\rho-\rho_0)g}{\mu}$ und des Wertes~~ Das scheint mir eben das Interessanteste an diesem Beispiel, dass es diese drei verschiedenen Stadien der Bewegung (einer Formel (21) als Grenzfälle) umfasst.

~~[illegible]~~ Die Sedimentations-Verteilung muss natürlich mit der schon erwähnten (mit Rücksicht auf den Auftrieb des Mediums korrigierten) aerostatischen ~~[illegible]~~ Druckverteilungsformel:

$$\nu = \nu_0\, e^{-\frac{N}{HT}\frac{4}{3}a^3\pi(\rho-\rho_0)g\,x}$$

identisch sein; da ~~[illegible]~~ übrigens die Fallgeschwindigkeit $c = \frac{2}{9}\frac{a^2(\rho-\rho_0)g}{\mu}$

so resultiert (aus der Vergleichung der Exponenten) für den Diffusionskoeffizienten D die sogenannte Einstein'sche Formel:

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\eta a} \qquad --- (23)$$

~~Das scheint mir tatsächlich die strengste~~ [Diese] Methode der Ableitung ~~dieser Formel zu sein; sie~~

bietet [gegenüber manchen] den Vorteil, dass man nicht (wie bei manchen anderen Ableitungsarten) die Gültigkeit der Stokes'schen (Widerstand-)Formel für die Brown'schen

Zickzackbewegungen voraussetzen muss, ~~wie bei anderen Ableitungsarten und auch nicht~~

sondern sich auf die (von M. Perrin) experimentell nachgewiesene Tatsache stützen kann, dass für die Fallbewegung

das Stokes'sche Gesetz gültig ist. [Sie erinnert übrigens an eine von Einstein (ursprünglich) angegebene Methode, bei welcher] (*) ~~und andererseits auch nicht, wie bei anderen Ableitungen sich~~

~~auf~~ [einer] fiktiven ~~Begriff wie den~~ [Zerlegung der Erscheinung in die Wirkungen des] osmotischen Druckes ~~und der Schwerkraft zu bedienen braucht.~~

~~[...]~~ Dieses Beispiel illustriert im Übrigen besonders klar die Unzulänglichkeit des

makroskopisch-thermodynamischen [Entropiebegriffs] ~~Gesetzes~~ ~~gegenüber~~ bei Anwendung auf derartige mikroskopische

Erscheinungen. ~~Denn~~ Für ein schweres Teilchen ist natürlich der Gefässboden die Lage, welche

sich durch maximale Entropie auszeichnet und der Thermodynamiker würde erwarten, dass

das ~~[...]~~ durch dissipative Reibungskräfte beeinflusste Teilchen schliesslich die niedrigste Lage

$x=0$ einnehmen würde.

In Wirklichkeit ~~ist~~ (zeichnet sich) zwar (gemäss Formel (22)) die niedrigste Lage ~~[...]~~ [für lange Zeiträume] tatsächlich durch

maximale Wahrscheinlichkeit aus; wegen der einseitigen Begrenzung entspricht dieselbe jedoch

durchaus nicht dem durchschnittlichen Aufenthalts[ort] des Teilchens. Der durchschnittliche

~~Entfernungs~~ Wert der (innerhalb langer Zeiten) von dem Teilchen eingenommenen [Abstände] ~~Entfernung~~ vom Gefässboden resultiert

aus (22) zu

$$\bar{x} = \int_0^\infty \frac{cx}{D} e^{-\frac{cx}{D}}\, dx = \frac{D}{c} \qquad --(24)$$

was man vielleicht kurz „Dicke der Sedimentationsschicht" nennen könnte

Selbst wenn ein ~~schweres~~ Teilchen ~~von~~ (auf irgendeinen Weise zum) Gefässboden ~~aus ausgeht~~ [gebracht und dort losgelassen wird], steigt es im Allgemeinen (entgegen der Schwere)

(von selbst [eine Strecke]) empor, und zwar gemäss der aus (21) für $x_0 = 0$ folgenden Formel:

~~Da~~ Im Sedimentationsgleichgewicht muss nämlich die Beziehung bestehen:

$$D \frac{\partial \nu}{\partial x} + \nu c = 0$$

woraus bei Einsetzung der Formel (16) und des Wertes für c eben diese Beziehung (23) folgt.

$$W = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x+ct)^2}{4Dt}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz \quad \text{--- (25)}$$

deren Werte für wachsende Zeiten durch die Curven (1 2 3 4) versinnlicht werden:



⟨ Nebenbei bemerkt (18) Der durchschnittliche Arbeitsbetrag, welchen ein solches Teilchen von selbst, auf Kosten der Umgebungswärme leistet, beträgt (also im Widerspruch mit dem II Hauptsatze)

$$\bar{A} = \frac{4}{3} a^3 \pi (\rho-\rho_0) g \, \bar{x} = \frac{HT}{N}$$

also nimmt dabei die Entropie des aus Flüssigkeit und d. Teilchen bestehenden Systems (durchschnittlich) um den Wert $\frac{H}{N}$ im Vergleich mit der Maximal Entropie ab: $\bar{S} = S_m - \frac{H}{N}$ --- (26)

Natürlich wird es im Laufe der Zeit auch vorkommen, dass das Teilchen sich von selbst beliebig hoch (also die Entropie beliebig abnimmt) über den Gefäßboden erhebt. Wir können auch sehr leicht die Wiederkehrzeit für irgend eine solche Anfangslage, in dem früher angeführten Sinne berechnen. [Denn infolge der wirklichen Molekularbewegung passiert das Teilchen die Entfernung von x bis $x+dx$ in einer Zeit von der Größenordnung $\tau = \frac{3dx}{C}$, wo C die Molekulargeschwindigkeit bedeutet; andererseits muss die Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt in jenem Abschnitt zahlenmäßig gleich sein dem Verhältnis jener Dauer τ zur Wiederkehrzeit Θ, woraus folgt:

$$\Theta = \frac{D}{Cc} e^{\frac{cx}{D}}$$

Im Niveau $x=0$ wäre also die Wiederkehrzeit gleich $\Theta_0 = \frac{D}{Cc}$, was eine einfache Interpretation zulässt; da nämlich $\frac{D}{c}$ die Höhe bedeutet, bis zu welcher eine Abnahme der Dichte des sedimentierten Kolloids auf den Bruchteil $\frac{1}{e}$ stattfindet, so entspricht das der Zeit, welche ein fortwährend mit seiner eigentlichen Molekulargeschwindigkeit $C = \sqrt{3\frac{HT}{NM}}$ bewegtes Teilchen zur Zurücklegung derselben benötigen würde.]

Es erscheint mir übrigens ganz selbstverständlich, dass der durchschnittliche Entropiewert im stationären Gleichgewichtszustand grösser sein muss als der dem wahrscheinlichsten Zustand entsprechende Maximalwert und zwar eben darum, weil (Extrem beider) auch weniger wahrscheinliche Zustände vorkommen müssen, welche eine grössere Entropie als jener

~~Es wird aber immer wahrscheinlicher~~

In jedem Punkt, mit Ausnahme der untersten Lage am Boden, ist ~~ein~~ (momentanes) Fallen der Teilchens wahrscheinlicher als ein Steigen; aber jene Reflexionen am Boden bewirken aber, dass (für längere Zeiträume eine Steigung wahrscheinlicher wird, (in der untersten Sedimentationsschicht (unter $\frac{D}{c}$))

während ~~bei~~ bei grösseren Ausgangshöhen umgekehrt ~~eine~~ wahrscheinlicher ist. „fort ~~sofort~~ [immer]" eine Senkung eintritt. Die Abnahmetendenz

von (im Bereich der mittl. Schwankung ~~bleibt~~ compensiert ~~die Zunahme~~ zur Abnahme der Entropie) sich mit der Tendenz zum Wachsen für „abnorme" Werte,

~~so~~ dass im Laufe langer Zeiten durchschnittlich Stationarität resultiert.

*) So stellen sich die Verhältnisse falls man an der Boltzmann Auffassung der Entropie als einer für das individuelle System charakteristischen Grösse festhält. ~~Wird~~ Auch wenn man den Durchschnittswert der Entropie für eine Schar analoger Systeme betrachtet wird, würde man eine Zu- und Abnahme entsprechend den beliebig durch die Exp. veranschaulichten Fällen gegen den Durchschnittswert ( ) zu konstatieren. Dagegen würde die Gibbs'sche Auffassungsweise der Entropie als einer aus Orts- u. [illegible] einer über eine kanonische Gesamtheit [illegible] überhaupt unveränderlich bleiben

Vorschläge betreffs experim. Anordg.

Nebenbei bemerkt wären (messende) Experimente über ~~den~~ diese (für einen Thermodynamiker so merkwürdige) Erscheinung ~~Umgestaltungen derartiger Kolloidteilchen vom Schaftboden~~ ganz leicht anzustellen: man brauchte nur die Kolloid-Teilchen, so wie es ~~Svedberg~~ Westgren getan hatte, mittels Zentrifugierens gegen die eine Wand einer Cuvette treiben und dann die Verbreitung der ~~[illegible]~~ Teilchen studieren, sobald ~~wenn~~ die ~~[illegible]~~ Cuvette so aufgestellt ist, dass ~~[illegible]~~ jene Wand zu unterst liegt. *)

*) Auch ein anderer Fall, welchen Westgren realisiert hat, lässt sich durch Formel (21) darstellen: wenn jene Wand zu oberst liegt, man braucht nur c negativ zu nehmen. ~~[illegible]~~ teilweise

*) Auch in anderer Weise lassen sich derartige Erscheinungen verwirklichen: wenn man nämlich die sogen. reversiblen Kolloide (z.B. kolloidaler Schwefel) benützt, bei welchen ~~[illegible]~~ Zusatz geringer Elektrolytmengen oder durch Temperatur-Änderung bewirkt ~~[illegible]~~, dass die Einzel-Teilchen sich zu Komplexteilchen vereinigen, während die entgegengesetzte Operation die Komplexteilchen in Einzelteilchen auflöst. Es entspricht das einer Änderung des Koeffizienten $\frac{c}{D} = \frac{4}{3}\frac{a^3\pi(\rho-\rho_0)g\,N}{RT}$ und mithin einer Änderung der ganzen Verteilung, so dass eine Auflösung größerer Teilchen in kleinere offenbar mit einer Ausbreitung der ganzen Sedimentations-Schichte verbunden ist und umgekehrt, die Koagulation mit einer ~~[illegible]~~ Kondensation der ganzen Schichte.

Wie schon früher erwähnt ~~Bekanntlich~~ hat Perrin ~~[illegible]~~ auf die Untersuchung des Sedimentations-Gleichgewichts (laut obiger Formel (22) 23) seine genaueste Methode zur Bestimmung der Zahl N gegründet, ~~[illegible]~~ welche nur zwei relativ einfache Messungen erfordert: 1) Ermittelung der Höhe $\frac{D}{c}$, in welcher eine Abnahme der Zahl ~~Dichte~~ der Kolloidteilchen auf $\frac{1}{e}$ erfolgt 2) Ermittelung des Teilchenradius welche mit Hilfe ~~aus~~ der Stokes'schen Fallgeschwindigkeit erfolgen kann. Merkwürdig bleibt bei diesen, ~~[illegible]~~ mit großem experimentellen Geschick ausgeführten Untersuchungen immerhin eine gewisse Divergenz des Schlussresultates $N = 68{\cdot}2 \cdot 10^{22}$ gegenüber dem ~~[illegible]~~ aus den Millikan'schen Messungen als wahrscheinlich angenommenen folgenden Wert $N = 60{\cdot}6 \cdot 10^{22}$, welch letzteren auch durch andere

Erscheinungen (Strahlung, Radioaktivität) gestützt wird.

Wie dieser Widerspruch zu lösen ist, wage ich nicht zu entscheiden, doch möchte ich auf eine Hauptschwierigkeit der Perrin'schen Methode hinweisen, d.i. die Herstellung einer vollkommen gleichkörnigen Suspension. Auf inhomogene Suspensionen ist die Verteilungsformel (22) nicht anwendbar und obwohl Perrin auf die Fraktionierung seiner Gummigutt Suspensionen grösste Sorgfalt verwendet hat, ist es doch schwer diesbezügliche Zweifel ganz auszuschliessen.

Eine solche Versuchsmethode würde ... einen ... Fortschritt bedeuten, wie die ... Verwendung gegenüber der ...

Darum möchte ich eine Modifikation dieser Versuche vorschlagen, welche diese Schwierigkeiten vollständig vermeidet: d.i. die systematische Beobachtung eines einzelnen Teilchens. Würde man die sukzessiven Entfernungen desselben vom Gefässboden in äquidistanten Zeitintervallen (während langer Zeitstrecken) bestimmen so würde dieses statistische Material genau der Verteilung eines sedimentierten und zwar gleichkörnigen Niederschlages entsprechen, im Sinne von (21) und (22) und andrerseits liesse sich die Fallgeschwindigkeit c (am besten in grösster Entfernung x) an demselben Teilchen ermitteln, so dass man von jeder Unsicherheit in Bezug auf Homogenität der Lösung frei wäre.

Gleichzeitig wäre auch eine weitere, unumgänglich nötige Bedingung erfüllt; d.i. man hätte es sicher mit einer verdünnten Lösung zu tun, falls nur ein einziges Teilchen vorhanden ist.

Im Vorhergehenden haben wir einen Umstand berührt, welcher auch mit Rücksicht auf die ... eine nähere Erwägung erfordert.

Das ist noch ein weiterer Umstand, welchen ich kurz zur Sprache bringen möchte: Wir ... unsomehr, da er mit der so oft betonten Äquivalenz der uns interessierenden Gruppe von Phänomenen zusammenhängt. Wie schon gestern bemerkt wurde, gelten alle unsere Überlegungen nur für verdünnte Lösungen, d.i. solche, deren Teilchen durchschnittlich so weit von einander entfernt sind, dass sie gegenseitig keine merkbaren Wirkungen auf einander ausüben, also sich ganz unabhängig von einander bewegen, oder wie wir auch sagen können: dass sie dem Boyle-Van't Hoff'schen Gesetze Genüge leisten. In konzentrierteren Lösungen müssen Abweichungen von diesem Verhalten auftreten, und zwar schon wegen des Eigenvolumens der Teilchen, aber ausserdem auch,

Entwicklung von Kräften zwischen d. Teilchen konzentrierter Lösung

falls dieselben gewisse Anziehungs- oder Abstoßungssphären besitzen.

Und zwar müssen wir daran festhalten, dass derartige Abweichungen in gleichem Maße bei ~~[illegible]~~ allen diesen ursächlich mit einander verbundenen Vorgängen auftreten müssen. Kommen nur Abstoßungskräfte in Betracht (analog muss das Eigenvolumen der Teilchen wirken), so wird die osmotische Kompressibilität ~~einer~~ der konzentrierten Kolloiden Lösung ~~geringer~~ im Vergleich mit dem Boyle'schen Gesetze vermindert sein, wie das ja der bekannte Virialsatz der Gastheorie näher nachweist.

*) [illegible] auch experimentell, [illegible]

Gleichzeitig muss, wie ich seinerzeit nachgewiesen habe*), damit eine Verminderung der Konzentrationsschwankungen Hand in Hand gehen, im Sinne der Gleichung

$$\overline{\delta^2} = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu}\cdot\frac{\beta}{\beta_0} \qquad \text{---} (27)$$

wo β die wirkliche, β_0 die Boyle'sche Kompressibilität bedeutet. ~~Vorteil~~ d.

Parallel damit müssen Abweichungen vom Exponentialgesetz bei der Sedimentations-Gleichgewicht auftreten, welche sich ganz leicht aus der hydrostatischen Grundformel berechnen lassen ~~in Form~~:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\frac{N}{RT} M g \nu \left(1-\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)$$

wo p den osmotischen Druck, M die Masse eines Teilchens bedeutet.

und zwar werden offenbar diese ~~Verteilung eine~~ Abweichungen darauf hinwirken, diese Verteilung gleichmäßiger zu machen als es sonst der Fall wäre.

~~Anfangs hatten Svedberg und Westgren~~ Die Gesetze des osmotischen Druckes lassen sich daher in kolloiden Lösungen ebensowohl nach zwei Methoden erforschen: ~~der~~ mittels Beobachtung der Konzentrationsschwankungen oder der ~~Verteilung der~~ Sedimentations-Verteilung im Schwerefeld. Erstere bietet jedoch den erheblichen Vorteil, dass sie auf jede ~~[illegible]~~ Lösung anwendbar ist, während letztere nur ~~f~~ für gleichkörnige Lösungen richtige Resultate geben kann. Anfangs schien es, als ob die Erfahrung dem widersprechen würde, indem Svedberg und Inouye, sowie Westgren

(aus einer ganzen Reihe verschiedener Kolloider Lösungen ~~mittels der Konzentrations~~
~~Schwan~~ bereits bei relativ geringen Konzentrationen [Volum-Konz. von 10^{-5} bis 10^{-6}]
bis sehr bedeutende Abweichungen bis $\beta/\beta_0 = 0·4$ von ~~der Boyle'schen Gesetz~~ Schwankungsformel ~~fanden~~ konstatierte, während Westgren
~~auch~~ das exponentielle Gesetz bei der Sedimentation ganz gut bestätigt fand.

W. Gummigutt: $a = 0·20\,\mu$, Volum. Konz. 10^{-4} ($\varphi = 3·8$), Anzahl pro $1000\,\mu^3$: 10·7; ber. $\beta/\beta_0 = 0·485$
Gold $a = 0·091\,\mu$, $\varphi = 5.10^{-6}$ 1·6 $\beta/\beta_0 = 0·677$

~~Es hat sich aber~~ Andererseits hat aber Costantin (1914) in Perrin's Laboratorium bei Gummigutt-Suspensionen (Teilchenradius $a = 0·33\,\mu$) bis zu weit größeren Konzentrationen vollständige Übereinstimmung mit der ~~Gesetz für~~ idealen Kompressibilität ~~Lösungen geltenden Gesetzen~~ ~~gemacht~~ nach beiden Methoden konstatiert und hat erst bei Konzentrationen über $\varphi = 0·01$ eine merkliche Verminderung des β erhalten, welche auf die Existenz einer Abstoßungs-Sphäre um die Gummigutt-Teilchen hindeutet, die eine solche Wirkung ausübt, als ob der Teilchenradius 1·7 mal größer wäre als in Wirklichkeit.

Durch die von Westgren unlängst hier ausgeführte Arbeit ist dieser Widerspruch endgültig aufgeklärt worden, indem derselbe nachwies, dass die nach Svedberg'scher Methode mit Hilfe des Spaltultramikroskops ausgeführten Teilchenzählungen eine subjektive Fehlerquelle enthalten*), welche bei größeren Konzentrationen sehr stark ins Gewicht fällt und jene Abweichungen

*) infolge seitlicher Zerstreuung des Lichtes und undeutlicher Definition des beleuchteten Volums

vorgetäuscht hatte, während die Zählungen, die Westgren selbst an Goldlösungen mit $a = 0·11\,\mu$, Anzahl 41·7 pro $1000\,\mu^3$, $\varphi = 2·3.10^{-4}$ an einem zwischen Deckgläsern eingeschlossenen Präparat ausführte, noch vollkommen normale Kompressibilität ergaben.

Nach Analogie mit Costantin's Resultaten zu schließen, würden tatsächlich Anomalien erst bei etwa

50mal grösseren Konzentration auftreten, welche sich in Goldlösungen wohl überhaupt kaum herstellen lassen dürfte.

Das bisher Besprochene bezog sich auf die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz, welche natürlicherweise vor Allem die damit zusammenhängenden Erscheinungen des statistischen Gleichgewichts beeinflussen müssen. Wie steht es aber nun mit den Erscheinungen der Schwankungsgeschwindigkeit, der Brown'schen Bewegung und der Diffusion, in welchen der zeitliche Verlauf in Frage kommt? Selbstverständlich müssen sich jene Abweichungen auch hier fühlbar machen, aber ausserdem muss in konzentrierten Lösungen noch ein zweiter Faktor eine Rolle spielen: eine „Vermehrung des Reibungskoeffizienten. Bei sehr verdünnten Lösungen kugelförmiger Teilchen wäre nach Einstein zu erwarten $\mu = \mu_0 (1 + \frac{5}{2}\varphi)$, bei grösserer Konzentration noch stärkere Zunahme dieses.

Am leichtesten werden sich diese Resultate bei der Diffusion übersehen lassen, wenn man sich nämlich des fiktiven Bildes bedient, wonach das Gefälle des osmotischen Druckes als treibende Kraft, der Zähigkeitswiderstand der bewegten Teilchen als hemmende Kraft aufgefasst wird. Es muss eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Konzentration resultieren, welche sich ohne Schwierigkeit berechnen liesse, falls jene Abweichungen quantitativ bekannt wären. Parallel damit müssen auch Abänderungen in den Formeln für Brown'sche Bewegung und für die Konzentrations-Schwankungsgeschwindigkeit Platz greifen, nachdem dies die mit der Diffusion äquivalenten mikroskopischen Vorgänge sind.

Es ist das noch ein weites Forschungsgebiet, von dessen Bearbeitung man für die Kolloid-Forschung die wichtigsten Resultate erhoffen kann, da sich hier ein relativ einfacher und direkter Weg zur Erforschung der zwischen Kolloid-Teilchen in Wirkung tretenden Kräfte eröffnet hat.

durch dieselbe die Lösung eines Grundproblems die Erkenntnis der [illegible] K. T. wirkenden Kräfte näher gerückt wird

---

Falls nämlich in erster Näherung gesetzt wird: $p = A\varphi(1+\alpha\varphi)$

$$\mu = \mu_0(1+\beta\varphi)$$

so muss offenbar werden: ~~$D = D_0(1+2\alpha\varphi)$~~ $D\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x}$

somit $D = D_0\,\frac{1+2\alpha\varphi}{1+\beta\varphi} \neq D_0\left[1+(2\alpha-\beta)\varphi\right]$

Die nähere ~~Erforschung~~ des Mechanismus sowie Erkenntnis dieser Kräfte, ~~die Untersuchung~~ der verschiedenen Umstände welche deren Auftreten beeinflussen, ~~sind~~ bildet ein Grundproblem der Kolloidphysik von dessen Lösung unter Anderen ~~Aufgaben, welche namentlich für~~ ein vollständiges Verständnis der Koagulationserscheinungen abhängt, ~~maßgebend ist~~, mit denen wir uns im folgenden Teil beschäftigen werden,

III.

M. H.!

Allgemeine Grundlagen der Theorie

Angeregt durch Herrn Prof. Zsigmondy, welcher mir von seinen schönen Experimental-Untersuchungen und den dabei auftretenden theoretischen Problemen briefliche Mitteilung gemacht hatte, habe ich eine mathematische Theorie der Koagulation ausgearbeitet (welche eine spezielle Anwendung der allgem. Diffusionstheorie bildet und), die ich Ihnen heute in einem ganz kurzen Abriss vorlegen möchte. Von vornherein seien jedoch zwei einschränkende Bemerkungen vorausgeschickt: 1) Meine Theorie ~~bezweckt~~ ~~will~~ bezieht sich durchaus nicht ~~eine~~ auf die vollständige Aufklärung des inneren Mechanismus der Koagulation, d.h. der dabei in Wirkung tretenden elektrischen oder Kapillaren Kräfte, der Natur der elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche der Kolloid-Teilchen u. dergl. – es ist eine sozusagen formale mathematische Theorie, aufgebaut auf der Annahme, dass jene Kräfte durch eine ~~jedes Teilchen mit einer~~ Wirkungssphäre vom Radius R ~~umgeben~~ ersetzt werden können, derart dass die Brownsche Bewegung der Teilchen ungehindert vor sich geht, solange die Entfernung der Mittelpunkte größer ist als R, dass jedoch zwei Teilchen aneinander haften bleiben müssen, sobald ihre Mittelpunkts-Entfernung auf R herabsinkt.

2) Eben infolge dieser Annahme (Diese Theorie bezieht sich) eigentlich direkt nur auf einen Grenzfall der Koagulations-Kinetik, d.i. die vollständig irreversible Koagulation, wie sie bei größeren Elektrolytkonzentrationen zustande kommt. Ich glaube, dass man sie mittels gewisser Modifikationen teilweise auch ~~nicht aber~~ auf die langsame Koagulation ausdehnen kann, welche durch geringe Elektrolytzusätze hervorgerufen werden, die die elektrische Doppelschicht nicht vollständig entladen. Aber die Erscheinungen der sogen. reversiblen Koagulation, welche z.B. Sven Odén an Schwefelhydrosolen studiert hat, gehen über den Geltungsbereich dieser Theorie jedenfalls weit hinaus. Sie bildet also selbstverständlich nicht eine Aufklärung des ganzen

Problems, sondern nur einen ersten Schritt auf diesem bisher noch vollständig unbebauten Gebiete, und mag dem entsprechend mit einiger Nachsicht behandelt werden.

Nun lassen sich schon daraus gewisse Schlüsse ziehen, dass die Koagulation in unserer Theorie auf die Brown'sche Molekularbewegung und auf die Existenz einer Wirkungssphäre R zurückgeführt wird, denn als Variable, von welchen der Koagulationsverlauf abhängt, kommen da nur folgende drei in Betracht: der Radius R, die Teilchenzahl pro Volumeinheit n_0 und die Diffusionskonstante D, (welche die Intensität der Brown'schen Bewegung bestimmt). Die Dimensionen von D und n_0 sind nämlich:

$$D \sim \frac{l^2}{t}$$

$$n_0 \sim \frac{1}{l^3}$$

$$R \sim l$$

Da also die Dimension der Zeit nur in D vorkommt, muss notwendigerweise der Koagulationsverlauf von dem Produkt Dt abhängen, d.h. die Zeit, ~~welche~~ zur Erreichung einer gewissen Koagulation verstreichen muss, wird „caeteris paribus" umgekehrt proportional mit D sein. Da nun weiter wohl anzunehmen ist, dass der Radius R nur wenig mit der Temperatur veränderlich ist, wird der Einfluss einer Temperaturänderung nur in D zum Vorschein kommen, also wird die Koagulationsgeschwindigkeit proportional mit D wachsen, d.h., infolge der bekannten Formel $D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi a \mu}$ annähernd umgekehrt proportional der Viskosität μ. Dies scheint auch tatsächlich, einer freundl. Mitteilung von Prof. Zsigmondy zufolge, der Fall zu sein.

Berechnung d. Wirkung eines ~~Kondens~~ Absorptionskerns

Gehen wir nun zur detaillierten Berechnung über. Es fragt sich: Sind zur Zeit $t=0$ n_0 Teilchen in der Volumeinheit vorhanden, wie gross wird zur Zeit t die durchschnittliche Anzahl derjenigen Teilchen sein, welche bis dahin mit keiner Wirkungssphäre R ~~noch keinem zweiten Teilchen auf eine~~

in Berührung gekommen sind. Das wird der Anzahl der noch zur Zeit t unkoagulierten Einzelteilchen entsprechen. Greifen wir anstatt dessen ein einzelnes spezielles Teilchen heraus, so entspricht die Wahrscheinlichkeit, dass dasselbe bis zur Zeit t mit keinem weiteren in klebrige Berührung gekommen sei, dem Prozentsatze der dann noch übrig gebliebenen Einzelteilchen:

$$\frac{n_1}{n_0} = W_1(t)$$

Die Sache wäre relativ einfach, wenn ~~nur die~~ das hervorgehobene ~~feine~~ Teilchen einen unbeweglichen ~~...~~ Kondensationskern bilden würde, so dass nur die Zusammenstösse der übrigen mit dem gerade hervorgehobenen in Betracht kämen, ohne dass aber bei einem Zusammenstoss zweier ~~nicht~~ der nicht-hervorgehobenen untereinander eine Verbindung einträte. Dann können wir uns ~~gestützt~~ auf den ~~dem~~ in der vorigen Vorlesung besprochenen Äquivalenzsatz berufen, ~~und~~ demzufolge die durchschnittliche Anzahl der innerhalb eines gewissen Zeitraumes $t \ldots t+dt$ zum ersten Male eine gewisse Fläche durchschreitenden Teilchen sich nach der gewöhnlichen makroskopischen Diffusionstheorie berechnen lässt, wenn man annimmt, dass innerhalb jener Fläche, ~~die Konstante~~ vom Moment $t=0$ angefangen, die konstante Konzentration Null aufrechterhalten wird.

Es handelt sich dann also um die Aufgabe, die Verteilung innerhalb eines unendlich ausgedehnten Mediums zu berechnen, welches ursprünglich überall gleiche Konzentration besitzt, in welchem aber ~~...~~ von dem Zeitpunkt $t=0$ angefangen, auf einer Kugelfläche R die Konzentration Null herrscht. ~~Es lässt sich das aus der~~ Diffusionsgleichung ~~für den Fall sphärischer Symmetrie gültigen Form der~~ :

$$\frac{\partial(nr)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(nr)}{\partial r^2}$$

mittels bekannter Methoden ableiten. Die Lösung ist:

$$u = c\left[1-\frac{R}{r}+\frac{2R}{r\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2}\,dz\right]$$

und man verifiziert „a posteriori" leicht, dass die Bedingungen sie der Diff.-Gl. sowie 1). $u=c$ für $t=0$ 2). $u=0$ für $r=R$ und 3). $\lim\limits_{r=\infty} r^2\frac{\partial u}{\partial r}=0$ erfüllt sind.

Daraus ergibt sich für die Menge der in der Zeit $t \ldots t+dt$ durch Diffusion sich an der Kugelfläche R ausscheidenden Substanz:

Wir erinnern nun an die gestern bereits abgeleiteten Ausdrücke:

$$J\,dt = 4\pi D R^2 \frac{\partial u}{\partial r}\Big|_{r=R} dt = 4\pi D R c\left[1+\frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right]dt$$

und für die Menge, welche von Anfang an abgeschieden wurde:

$$M = \int_0^t J\,dt = 4\pi D R c\left[t+\frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]$$

Der Einfachheit wegen wollen wir schon an dieser Stelle eine Annäherung einführen, darin bestehend, dass wir das zweite Glied auf der rechten Seite als unwesentlich weglassen. Das heisst, dass wir den Koagulationsverlauf in einem solchen Stadium studieren, wo die Zeit t gross ist gegenüber dem Werte $\frac{R^2}{D}$. Dieses Anfangsstadium, das durch diese Bedingung ausgeschlossen wird, beläuft sich beispielsweise in Zsigmondy's Versuchen auf cca. 10^{-4} bis 10^{-3} Sekunden. Im übrigen kann man die Rechnung auch ohne jene Vernachlässigung ebensogut weiterführen, erhält aber kompliziertere, doch praktisch gleichwertige Formeln.

Ersetzt man also die Konzentration c durch die pro Volumeinheit entfallende Teilchenmenge n_0, so wäre die Anzahl der im Zeitraum $t \ldots t+dt$ an jener hervorgehobenen Kugel R zum ersten Mal anklebenden Teilchen:

$4\pi D R n_0\,dt$; es würde also Zeiteinheit eine Zahl $4\pi n_0 R D$ kleben bleiben

und die ~~Bedeutung~~ Gleichung $4\pi D R n_0 t = 1$

würde die Zeit T definieren, $T = \frac{1}{4\pi D R n_0}$ ---(1)

~~nach Abl.~~ innerhalb welcher durchschnittlich gerade ein Teilchen an dem hervorgehobenen kleben bleibt. (und für die Abnahme der Gesamtzahl würde folgen: $\frac{dn_1}{dt} = -4\pi R D n_0 n_1$ ∴ $n_1 = n_0 e^{-4\pi R D n_0 t}$)

Vervollständigte Rechnung

Nun ~~sind~~ ist aber ~~zwei~~ unsere Rechnung in zweifacher Hinsicht zu verbessern.

1). Das hervorgehobene Teilchen ~~ist~~ führt an und für sich eine ähnliche Brown'sche Bewegung aus wie die übrigen, es kommt also für deren Koagulation die relative Bewegung in Betracht. Diesbezüglich lässt sich nun leicht nachweisen, dass die Relativverschiebung zweier st unabhängig voneinander sich bewegender Teilchen ebenso erfolgt, wie die gewöhnliche Brown'sche Bewegungsformel angibt, ~~wenn dass~~ vorausgesetzt dass der Diffusionskoeffizient gleich der Summe der Diffusionskoeffizienten der beiden Teilchen gesetzt wird; ~~also in diesem Falle~~ allgemein setzen wir also für die Relativbewegung $D_{ab} = D_a + D_b$ ---(2)

2). Unsere Formel entspricht dem Falle, wo ~~die Anzahl~~ die Zahl n_0 der Teilchen in größerer Entfernung unverändert bleibt. ~~Und~~ In Wirklichkeit kleben sie nicht nur an dem hervorgehobenen, sondern auch untereinander an. Von der Anzahl $4\pi D R n_0 dt$ sind also jene ~~wegzulassen~~ streichen, welche schon vor der Zeit t koaguliert sind, das heißt: es ist die Anfangs-Zahl durch die Zahl der zur Zeit t noch existierenden Einzelteilchen zu ersetzen. An jedes Teilchen stoßen demgemäß: $4\pi D_{11} R n_1 dt$

und die Abnahme der Gesamtzahl der Einzelteilchen erfolgt nach der Formel

$$\frac{dn_1}{dt} = -4\pi R D_{11} n_1^2 \quad \text{———(3)}$$

57

Das würde durch Integration für die Zahl der ~~Einzelte~~ nicht koagulierten Einzelteilchen die Formel ergeben:

$$n_1 = \frac{n_0}{1 + 4\pi R D_{11} n_0 t} = \frac{n_0}{1 + 8\pi R D n_0 t} \qquad \text{--- (4)}$$

welche genau der Kinetik einer bimolekularen chemischen Reaktion entspricht.

Dazu ist aber noch eine wichtige Ergänzung beizufügen. Es wirken ja auch die bereits gebildeten Doppelteilchen, dreifachen Teilchen u.s.w. als Koagulations<u>kerne</u> und als Koagulations<u>material</u> weiter, allerdings in einer Weise, welche sich nicht mehr so leicht genau berechnen lässt, da die Gestalt der mehrfachen Teilchen nicht kugelförmig ist. Bezeichnen wir die augenblickliche Anzahl ~~Zahlen~~ der m fachen Teilchen mit n_m ~~einfachen, zweifachen Doppelten etc.~~ so gelten offenbar Gleichungen von der Gestalt:

~~$\frac{1}{4\pi}\frac{dn_1}{dt} = - D_{11} R_{11} n_1^2 - D_{12} R_{12} n_1 n_2 - D_{13} R_{13} \dots$~~

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi}\frac{dn_1}{dt} &= - D_{11} R_{11} n_1^2 - D_{12} R_{12} n_1 n_2 - D_{13} R_{13} n_1 n_3 - \dots \\
\frac{1}{4\pi}\frac{dn_2}{dt} &= \frac{1}{2} D_{11} R_{11} n_1^2 - D_{12} R_{12} n_1 n_2 - D_{22} R_{22} n_2^2 - D_{23} R_{23} n_2 n_3 \dots \\
\frac{1}{4\pi}\frac{dn_3}{dt} &= D_{12} R_{12} n_1 n_2 - D_{13} R_{13} n_1 n_3 - D_{23} R_{23} n_2 n_3 - D_{33} R_{33} n_3^2 \dots \\
&\text{---------}
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Wären nun die Teilchen kugelförmig, so wäre deren Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional dem Radius des Teilchens, also, wie wir vorderhand annehmen wollen, auch umgekehrt proportional dem Radius der Wirkungssphäre R, und man hätte allgemein

$$D_{ik} R_{ik} = (D_i + D_k)\frac{R_i + R_k}{2} = \frac{DR}{2}(R_i + R_k)\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k}\right) = \frac{DR}{2}\frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k}$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also: $D_{ik} R_{ik} = 2DR$ ——— (6)

und zur Vereinfachung der Rechnungen wollen wir diesen Wert allgemein einführen, ~~[illegible]~~ da er in den Anfangsstadien der Koagulation, wo nur Einzelteilchen in Betracht kommen, genau gilt, und in den späteren Stadien immerhin eine ziemliche Annäherung darstellen dürfte. ~~[illegible]~~ Machen wir diese Annahme und ~~Nennen wir~~ Bezeichnen wir ~~somit~~ dann zur Abkürzung den Wert $4\pi DRn_0$ mit β, so ~~erhalten wir~~ lässt sich das Gleichungssystem in ganz überraschend einfacher Weise integrieren:

~~$\frac{1}{2}\frac{dn_1}{dt} = -\alpha n_1(n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \ldots)$~~

~~$\frac{1}{2}\frac{dn_2}{dt} = \alpha\frac{n_1^2}{2} - \alpha n_2(n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \ldots)$~~

Man erhält nämlich für die Gesamtzahl der Teilchen:

$$\sum n = \frac{n_0}{1+\beta t} \qquad \beta = 4\pi DR n_0$$

Die Anzahl der einfachen: $\quad n_1 = \frac{n_0}{(1+\beta t)^2}$

der doppelten: $\quad n_2 = \frac{n_0 \beta t}{(1+\beta t)^3}$

der dreifachen: $\quad n_3 = n_0 \frac{(\beta t)^2}{[1+\beta t]^4}$ u.s.w. $\qquad$ (7)

Offenbar hängt also der zeitliche Verlauf der Koagulation nur von dem Werte der Zeit

$$T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi DRn_0}$$

ab, welche ~~wir~~ wir vorher bereits als Mass der Koagulationszeit erkannt haben. Sie entspricht ~~dem Masse~~ aber gemäss unserer jetzigen verbesserten Formel dem Moment, wo (die Gesamtzahl aller Teilchen auf $\frac{1}{2}$) (die Anzahl der Einzelteilchen auf $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen herabgesunken ist, während die Anzahl der Doppelteilchen $\frac{1}{8}$, (der dreifachen $\frac{1}{16}$ u.s.w.) beträgt.

Ein klares Bild des Koagulationsverlaufes gibt die graphische Darstellung (umstehend), aus der man sieht, dass die Kurven n_2, ~~[illegible]~~ $n_3, n_4 \ldots$ (in immer späteren Momenten) Maximalwerte erreichen, wie ja von vornherein zu erwarten war.

*) nämlich zur Zeit $T_{n\,max} = \frac{n-1}{2}T$

$$\frac{d\nu_1}{dt} = -\alpha \nu_1 \cdot \Sigma \nu$$

$$\frac{d\nu_2}{dt} = \alpha \frac{\nu_1^2}{2} - \alpha \nu_2 \, \Sigma \nu$$

$$\frac{d\nu_3}{dt} = \alpha \nu_1 \nu_2 - \alpha \nu_3 \, \Sigma \nu$$

$$\frac{d\nu_4}{dt} = \alpha\left(\nu_1 \nu_3 + \frac{\nu_2^2}{2}\right) - \alpha \nu_4 \, \Sigma \nu$$

$$\frac{d\,\Sigma \nu}{dt} = -\frac{\alpha}{2}\left(\Sigma \nu\right)^2$$

$$\nu_{>1} = \Sigma \nu - \nu_1 = \frac{\nu_0}{1+\beta t} - \frac{\nu_0}{(1+\beta t)^2} = \frac{\nu_0 \beta t}{[1+\beta t]^2}$$

$$\frac{\nu_{>1}}{\nu_1} = \beta t$$

Vergleich mit Zs. Versuchen

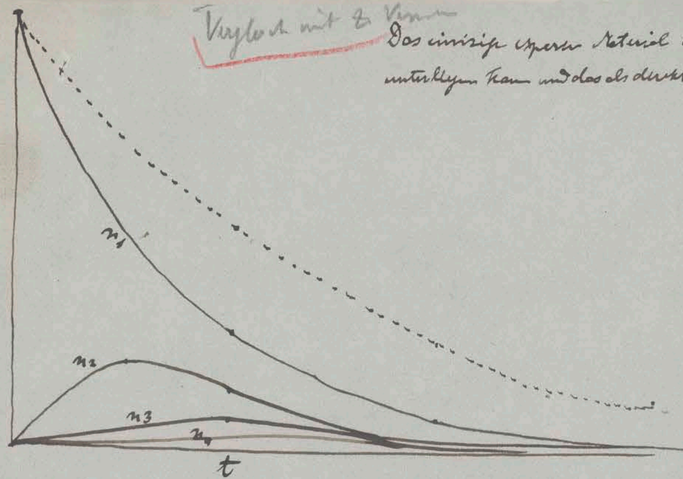
Das einzige experimentelle Material dieser Art, dessen Deutung keinerlei Zweifel unterliegen kann und das als direkte Kontrolle dienen kann, sind bisher Zsigmondy's Messungen.

Zum Vergleich seien einige von Zsigmondy ausgeführte Versuchsreihen welche ich nach den [illegible] unserer angeführt, sammt den nach Formel berechneten β Werten, sowie den daraus in Anbetracht der Formel für

$$D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$$

folgenden Werten des Verhältnisses des R zum Teilchenradius a

$$\frac{4\pi R}{6\pi a}\frac{HT}{N}\frac{1}{\mu} = \beta$$



Curve E: $n_0 = 0{\cdot}892 \cdot 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$;

t	n_1	β	
t = 0	n_1 = 1·97		
(2	1·35	β = 0·105)	
5	1·19	0·058	
10	0·89	0·0490	0·0456
20	0·52	0·0475	
40	0·29	0·0403	

β aus Formel $\frac{n_1}{n_0} = \frac{1}{1+\beta t}$

0·23	0·125
0·13	0·066
0·12	0·061
0·14	0·070
0·145	0·072

$\left(\frac{R}{r}\right)_{II} =$

$\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$

β Mittel = 0·045; $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$

Curve F: $n_0 = 0{\cdot}$[illegible]$\cdot 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$

t	n_1	β	β_{II}	
t = 0	n_1 = 1·97			
(3	1·56	β = 0·040)	0·087	0·044
20	1·02	0·0195	46	23
40	0·66	0·0183	49	25
	0·76	0·0153	40	20
60	0·44	0·0187	58	29
80	0·49 (?)	0·0126	38	19

β Mittel = 0·0188

$\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$

$\left(\frac{R}{r}\right)_{II} =$

Curve D: $n_0 = 0{\cdot}80 \cdot 10^{10}$; $r = 13{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

t	n_1	β	
t = 0	n_1 = 1·93	β =	
(2	1·42	0·083)	
10	1·17	0·0286	0·0322
20	0·75	0·0302	
30	0·52	0·0309	

β_{II} =

0·18	0·090
0·081	0·041
0·078	0·039
0·090	0·045

β Mittel = 0·0299

$\frac{R}{r} =$ ~~1·80~~ 1·40

$\left(\frac{R}{r}\right)_{II} =$

Temperatureinfluss ?

Dass die Werte für 2–3 Sekunden stärker abweichen, kann wohl nicht Wunder nehmen. Dass unsere Formel wegen der Vernachlässigung des $V\tau$ Gliedes im Anfangsstadium zu geringe Werte liefert, kann wohl kaum in Betracht kommen, wie eine genauere Berechnung zeigt, [auch kommt die Frage der Wirksamkeit der mehrfachen τ in diesem Stadium nicht in Betracht, da hier beide Formeln I II übereinstimmende Werte geben] aber zweifellos müssen die unvermeidlichen Versuchsfehler gerade bei so kurzen Zeiten sehr ins Gewicht fallen. Im Allgemeinen kann man die Übereinstimmung in Anbetracht der Schwierigkeit der experimentellen Kontrolle als genügend betrachten. Die experimentellen Werte scheinen zwischen die beiden Formeln (3)(7) zu fallen, so dass man schliessen könnte, dass unsere Endformel (7) den Einfluss der mehrfachen koagulierenden Teilchen etwas überschätzt, doch würde ich nicht wagen, auf so schwacher Grundlage eine Änderung derselben sofort einzuführen, da jene Formel gewiss auf sehr angenäherter folgerichtiger Argumentation beruht und jene relativ geringe Unstimmigkeit eine entsprechende Änderung der Annahmen [illegible] wohl noch nicht begründen können.

Auch wage ich nicht zu entscheiden, inwiefern die Schlussresultate betreffs des Verhältnisses $\frac{R}{r}$ genau sind. Würden die Teilchen bei Berührung aneinander kleben bleiben, so müsste $R = 2r$ sein. Die zwei ersten Versuchsreihen geben ein grösseres Verhältnis, die dritte ein etwas kleineres; letzteres ist allerdings theoretisch nicht zulässig, doch gibt es so viele Möglichkeiten, denen man die Divergenz zuschreiben könnte, dass ich darauf kein Gewicht legen möchte. Jedenfalls scheint die Schlussfolgerung sicher zu sein, dass sich Zsigmondy's Messungen mit der hier entwickelten Diffusionstheorie der Koagulation in angenäherte Übereinstimmung bringen lassen, wenn man eine Anziehungs-Wirkungssphäre von der Grössenordnung des Teilchendurchmessers annimmt, und das scheint mir in Anbetracht der vollständigen Unwissenheit, in der wir uns bisher betreffs des Mechanismus der Koagulation befanden, immerhin ein recht bemerkenswertes Resultat.

Nun möchte ich mir noch einige Bemerkungen erlauben, welche über diesen Gegenstand etwas hinausgehen. Vor Allem eine Bemerkung allgemeinerer Art: Ist der Mechanismus der Koagulation nicht verwandt mit dem Mechanismus der chemischen Kinetik und eröffnet ~~gestattet~~ unsere Theorie nicht einen Weg zu einem kinetischen Verständnis chemischer Reaktionsprozesse? Die Antwort wird ~~ist sehr~~ ganz unzweideutig ausfallen, wenn wir Folgendes bedenken:

Die Koagulationszeit ist: $T = \frac{1}{4\pi D R n_0}$; nehmen wir für R den Teilchendurchmesser (8)

(durch Einsetzen der Einstein Formel für D) so folgt $T = \frac{4}{3}\frac{HT}{N}\frac{n_0}{\mu}$, wo μ den Zähigkeitskoeffizienten bedeutet ~~und man~~ so dass bereits bei einer Teilchenzahl

$n = \frac{1}{3} 10^{-12} N$, also für $\frac{1}{3} 10^{9}$ normale wässrige Lösungen die Umwandlungszeit T auf eine (in Bezug auf Reaktionsprodukte) Sekunde herabgesunken wäre. Bei den wirklich beobachtbaren chemischen Prozessen ist also die Reaktion ganz unvergleichlich langsamer als jene Theorie voraussehen würde ~~...~~ ~~der Mechanismus~~ Das kann man sich leicht erklären: bei chemischen Prozessen genügt es eben nicht, dass zwei Moleküle zusammenstoßen, um die Reaktion zu bewirken, sondern sie müssen in bestimmter Weise zusammentreffen. Von allen Zusammenstößen ist im Allgemeinen nur ein verschwindend geringer Bruchteil wirklich wirksam — und darin scheint mir ein wesentlicher Unterschied gegenüber der irreversiblen Koagulation zu liegen. Bei letzterer rührt die Hemmung nur von der Langsamkeit der Diffusion her; bei der chemischen ~~...~~ Kinetik kommt die Diffusion im Allgemeinen gar nicht in Betracht gegenüber der Hemmung, welche die Reaktion beim Zusammenstoß der geeigneten Moleküle aus bisher unbekannten Gründen erfährt. Auch der enorme Temperatureinfluss bei chemischer Kinetik weist auch auf einen wesentlichen Unterschied hin. Allerdings wird es gewiss auch Übergangsstadien geben — doch tritt ~~kommt~~ bei der chemischen Kinetik gewiss ein hier nicht berücksichtigter Faktor wesentlich bestimmend hinzu.

Damit dürfte ein zweites Unterscheidungsmerkmal zusammenhängen, dass nämlich ~~[illegible]~~ chemische Reaktion ~~durch die Einflüsse~~ von den Gesetzen der Wertigkeit ~~[illegible]~~ beherrscht werden, während bei Koagulation eine unbegrenzte ~~oder in selten~~ ~~bar~~ Agglomeration stattfindet. Letztere lässt sich, wie wir sehen, durch eine kugelige Anziehungssphäre erklären, während bei Dissoziation schon seinerzeit Boltzmann sich genötigt sah, die Möglichkeit sphärischer Wirkungsgebiete zu ~~[illegible]~~ verlassen und (die Existenz gewisser ~~[illegible]~~ „empfindlicher Bezirke" auf der Oberfläche der Atome anzunehmen, da sonst die Tatsache unerklärlich wäre, dass z.B. in O_2, H_2, N_2 ~~zweiwertig~~ ~~[illegible]~~ die Atome sich zu je zwei verbinden, ohne dass dreifache, vierfache usw. Moleküle auftreten würden.

Verallgemeinerung für langsame Koagulation, Ähnlichkeit [illegible]

Schliesslich möchte ich noch kurz bemerken, dass ~~[illegible]~~ unsere Theorie geeignet scheint, auch die Erscheinungen der langsamen Koagulation, welche bei sehr geringem Elektrolytzusatz eintreten, wenigstens in formaler Hinsicht zu umfassen. Es genügt zu diesem Zwecke, die von vornherein plausible Annahme einzuführen, dass in diesem Falle — d.h. bei unvollständiger elektrischer Teilchen-Entladung — nur ein gewisser Bruchteil ε der Zusammenstösse zweier Teilchen zur Verkettung derselben führt. Wie gross dieser Bruchteil ist, darüber wissen wir von vornherein nichts weiter, als dass er in hohem Grad von der Doppelschicht-Ladung abhängt; wir können ihn aber möglicherweise „a posteriori" aus den Resultaten empirisch bestimmen.

Unter dieser Annahme würden genau dieselben Formeln (7) auch in diesem allgemeinen Falle gültig bleiben, mit dem einzigen Unterschied, dass überall das Glied βt durch $\varepsilon\beta t$ zu ersetzen ~~wäre~~ ist. ~~Da somit dann der Koagulationsverlauf eine Funktion des Ausdruckes $\varepsilon\beta t = 4\pi\varepsilon n_0 D R t$ ist,~~ Es folgt also ohneweiters der wichtige

Satz, dass die bei verschiedenen Konzentrationen des Kolloids ~~oder~~ und des Elektrolyten erhaltenen Koagulations-Kurven ähnlich sind, in dem Sinne, dass sie durch eine entsprechende Änderung des Zeitmassstabes zur Deckung gebracht werden können. Die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderlichen Zeiten sind also umgekehrt proportional dem Produkte $\varepsilon \nu_0$.

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulations Curven durch die Untersuchungen von H. Paine an Kupferhydrosolen und jene von H. Freundlich und Ishizaka an Aluminiumhydrosolen (soweit H. Freundlich u. Schucht) empirisch konstatirt worden. ~~Insbesondere~~ hat Paine auch nachgewiesen, dass die Koagulationszeit (ganz in Übereinstimmung mit meiner Formel) umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Kolloids ist, und bezüglich des Wirksamkeits-Koeffizienten ε kann aus jenen Messungen geschlossen werden, dass er — in dem ~~daselbst~~ ~~angewandt~~ in Betracht kommenden Gebiete — proportional der 5 oder 6 Potenz der Elektrolytkonzentration variirte. ~~Das würde also die Abhängig~~ Letzteres kann aber natürlich kein allgemeines Gesetz sein, da bei stärkeren Zusätzen die Koagulationsgeschw. von der Elektrolytkonz. annähernd unabhängig wird. Sehr instruktiv sind in dieser Beziehung einige (auf Goldlösungen bezügliche) Zahlen, welche mir R. Zsigmondy gütigst mitgeteilt hat, wonach zur Erreichung desselben Koagulationsgrades einer gewissen Lösung

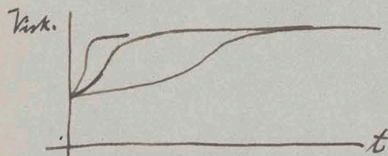
bei einer Elektrolytkonzentr. von 5 Millimol NaCl pro Liter eine Zeit von 150 Sek.

" " "	10	12
	20	7
	50	7
	150	7
	200	

nötig war.

Freundlich's Messungen ergeben ungefähr das Ähnlichkeitsgesetz der Koag. Curven

(Sonst sind die ~~[illegible] Messungen~~ aber zu einer quantitativen Kontrolle meiner Formeln leider nicht geeignet, da er natürlich nicht die Teilchenzahlen selbst, sondern andere Grössen mass, welche komplizierte und einstweilen unbekannte Funktionen der Teilchenzahl und Teilchengrösse sind, wie die Viskosität und in der zweiten Arbeit gewisse Adsorptionserscheinungen. Macht man betreffs der Abhängigkeit der Viskosität von ~~[illegible]~~ der Teilchenzahl und T.-grösse gewisse, ziemlich plausible Annahmen, so kann man die charakteristische, durch einen Wendepunkt gekennzeichnete Gestalt der ~~[illegible]~~ Koagulations Curven Freundlich's ohne weiteres erklären, doch kommen da zu viel hypothetische Elemente ins Spiel, als dass man von einer zahlenmässigen Kontrolle reden könnte, und deshalb will ich auf diese Rechnungen nicht weiter eingehen.



Es scheint mir auch nicht rationell, aus derartigen Messungen die Differentialgleichung der Koagulations-Kinetik ableiten zu wollen (wie es Freundlich versucht), solange man nicht weiss, wie die Teilchenzahlen mit dem beobachteten Effekt zusammenhängen. Für erstere, nicht aber für den gemessenen Gesamt Effekt ist eine einfache Gesetzmässigkeit zu erwarten. Dagegen ~~[illegible]~~ wären derartige (wie wir sehen) Messungen wohl geeignet, hochinteressante Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten ε *) von der Art und Konzentration d. Elektrolyten zu geben.

Theorie d. Versuche Paine's

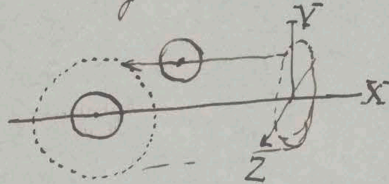
Bei Paine's Versuchen lässt sich jedoch die mathematische Analyse noch weiter treiben und die Sache scheint mir so interessant, dass ich sie noch kurz darstellen möchte. Paine bestimmte nämlich direkt die Menge des koagulierten Niederschlages, welcher sich

*) Es könnte allerdings auch R von der Elektrolyt konzentr. abhängen. Formell ist das mit der Einführung des ε gleichwertig.

*) ~~Auch~~ Ein wesentlicher Unterschied liegt wohl auch

aus beinen Lösungen nach gewisser Zeitdauer der Elektrolyteinwirkung absetzte, sobald die Lösung erhitzt oder in gewisser Weise energisch umgerührt wurde. Die Wirkung der Erhitzung muss auf einem uns nicht bekannten Temperatureinfluss beruhen, aber die Wirkung des Umrührens lässt sich leicht begreifen.

Denken wir uns nämlich die Flüssigkeit in scherende, lamellare Bewegung versetzt, so müssen die Teilchen, auch falls sie gar keine Brown'sche Bewegung ausführen würden, mitunter mit ihren Wirkungssphären ineinandergreifen und aneinander kleben bleiben. Die Grössenordnung dieses Faktors erkennen wir (schätzungsweise), wenn wir uns ~~ein Teilchen fest stehend~~ den Mittelpunkt eines Teilchens, sammt seiner Wirkungssphäre R als fest stehend vorstellen und berechnen, wie viel fremde Teilchenmittelpunkte im Falle lamellarer Strömung in der Zeiteinheit diese Kugel durchstossen würden.



Man findet hiefür den Ausdruck:

$$2n\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)\iint z\,dy\,dz = \frac{4n}{3}\frac{\partial u}{\partial z}R^3$$

Der relative Wert des Strömungsfaktors ist gegeben durch das Verhältnis dieses Ausdruckes zu der infolge Diffusion sich anlagernden Menge $8\pi DRn$, beträgt also

$$\frac{1}{6\pi}\frac{\partial u}{\partial z}\frac{R^2}{D} = \frac{N}{HT}\mu r R^2\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \qquad \text{- - - - (9)}$$

Die koagulierende Wirkung des Umrührens wächst also ganz ausserordentlich mit der Teilchengrösse; wird $R = 2r$ angenommen, so würde bei einem Teilchenradius $r = 10\,\mu\mu$ ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ nur einer Vermehrung der Koagulation um den Bruchteil 10^{-6} bewirken, während dasselbe bei Teilchenradien $r = 1\mu$ die Koagulation auf das Doppelte des Normalwertes steigen würde. Kurz gesagt: energisches Umrühren bewirkt rasche Koagulation der mikroskopischen Teilchen, lässt aber Submikronen

und Antikronen unbeeinflusst. Es wäre also anzunehmen, dass in Paine's Versuchen alle Teilchen abgeschieden wurden, welche aus (mehr als ν Primärteilchen bestanden (wo ν eine grosse Zahl ist), während der Rest, bestehend aus

$$I = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots + (\nu-1)\, n_{\nu-1}$$

~~Anfangs~~ Primärteilchen in Lösung blieb. Setzen wir nun unsere Formeln (7) ein, so ~~folgt~~ ergibt sich für die nicht koagulierte Menge der Ausdruck: unter Annahme der Abkürzung $\varepsilon\beta t = \alpha$

~~$I = 1 - [n + \varepsilon\beta t] \dots \quad 1 - \frac{[n+\alpha]\alpha^{n}}{[1+\alpha]^{n+1}} \quad 1 - \frac{[n+\alpha]\alpha^{n-1}}{[1+\alpha]^{n}}$~~

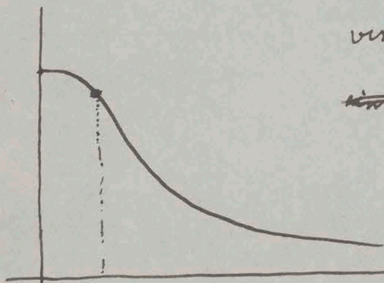
$$I = 1 - \frac{[\nu+\alpha]\,\alpha^{\nu-1}}{[1+\alpha]^{\nu}}$$

was für grosse ν gleichwertig ist mit:

$$I = 1 - \left[1 + \frac{1}{x}\right] e^{-\frac{1}{x}} \qquad \text{-------- (10)}$$

wo x zur Abkürzung für die zur Zeit proportionale Grösse $x = \frac{\alpha}{\nu} = \frac{\varepsilon\beta t}{\nu}$ eingeführt ist.

Zeichnen wir uns diese theoretische Koagulations-Curve (10), so überzeugen wir uns, dass sie tatsächlich ganz überraschend ähnlich mit den von Paine empirisch erhaltenen Curven verläuft: Insbesondere muss eine gewisse Zeit, die „Inkubationszeit", verstreichen, bevor (die Teilchen sich soweit vergrößern dass) überhaupt ein merklicher ~~Koagulation~~ ~~wird~~ Niederschlag erhalten wird, dann tritt bei dem Werte $x = \frac{1}{3}$, $I = 0{\cdot}801$ ein Wendepunkt auf und von da an verläuft die Curve convex nach abwärts, um sich asymptotisch der Zeitaxe anzuschmiegen.



Der Unterschied besteht nur darin, dass der Übergang von der Inkubationszeit in die Koagulations-Curve hier etwas allmählicher erscheint als in Paine's Curven und die scharfe unnatürliche Ecke derselben vermeidet.

Wenn man diese wenigen bisher ausführbaren Kontrollversuche überblickt, wird man wohl zugestehen, dass auch die Ausdehnung unserer Theorie auf das Studium der langsamen Koagulation Erfolg verspricht und als heuristischer Wegweiser bei weitergehenden Untersuchungen auf diesem bisher der Mathematik ganz unzugänglichen Gebiete ~~[illegible]~~ nützlich sein dürfte.

kann man aus denselben den durchschnittlichen Quadratwert $\overline{\Delta^2}$ der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen ermitteln: $\overline{\Delta^2} = 2{\cdot}25$, was laut Gleichung ( ) mit Rücksicht auf die Mittelzahl $\nu = 1{\cdot}55$ einen Wert $P = 0{\cdot}728$ ergibt. Untersucht man andererseits, wie häufig jede Zahl n von einer gewissen anderen gefolgt wird, so kann man die durchschnittliche Änderung $\overline{m-n}$ erhalten, welche nach einer vorgegebenen Zahl n eintritt. Verglichen mit den theoretischen Werten der Formel (13) gibt dies folgendes Bild

$n =$	0	1	2	3	4	5
beob.	+1·03	+0·45	−0·26	−1·18	−1·69	−2·80
ber.	+1·12	+0·40	−0·33	−1·05	−1·78	−2·50

Wir sehen also, wie tatsächlich die scheinbar so ganz regellose Zahlenreihe ( ) doch bei entsprechender Mittelbildung das ausgleichende Walten der Diffusion klar zum Ausdrucke bringt und zeigt, dass die durchschnittliche Konzentrationsänderung ganz in Übereinstimmung mit der klass. Diffusionstheorie vor sich geht, selbst wenn sich darüber die unregelmäßigen molekularen Schwankungen in weit überragendem Maße superponieren. Übrigens habe ich die experimentelle Kontrolle der ganzen Theorie noch in anderen Einzelheiten durchgeführt, indem ich eine Statistik der Gruppen $(n\,m)$ je zweier aufeinanderfolgender Zahlen entwarf, in welche sich die Svedbergschen Zahlen zerlegen lässt und dieselbe mit den theoretischen Häufigkeitswerten $H(n,m)$ verglich, welche sich mit Hilfe des oben bestimmten P aus ( ) und ( ) berechnen lassen:

$$H(n\,m) = W(n)\, W_n(m-n)$$

was eine durchaus befriedigende Übereinstimmung ergab. Endlich lässt sich der experimentelle P-Wert

mit dem theoretischen ( ) ~~verglichen, wenn~~ die Dimensionen des beobachteten Raumes und der Teilchen genau bekannt sind, da sich dann D mit Hilfe der Formel ( ) zu berechnen ist.

Dies ergab bei Svedbergs Versuchen eine etwas weniger gute Übereinstimmung, indem die theoretische Rechnung P = 0.86 ergeben wird, doch liegt dies zweifellos an der Ungenauigkeit letzterer Bestimmungsstücke, denn Messungen von Svedberg keine spezielle Aufmerksamkeit gewidmet wurde.

Mittels einer ganzen Reihe sehr exakter, sorgfältiger, speziell auf $\overline{\Delta^2}$ ausgeführter Zählungen Messungsreihen hat Westgren vor kurzem eine vollgehende Bestätigung der Formel (P = ( )) (unter Variation von h, v und t) erbracht. Aus dessen Messungen ist auch das Bild der Häufigkeitskurve (auf eine ganze Kurvenreihe bezüglich) ausgeführt, welches die betreffende Gesetzmäßigkeiten vielleicht am Ausdruck bringt ~~als die Statistik der Svedbergschen Zahlenreihen~~. Dabei gibt I die ~~gefundene~~ II die ~~berechnete~~ Häufigkeit in Übereinstimmung genau

Das experimentelle P beträgt 0.374 während berechnet P = 0.394

Einfluss der Kugeln auf Reibg.

sobald 4 zusammenstoßen wird 1 geschloss. Vol. umgrenzt

5	2	"
6	3	"

$$\Phi = \omega\left[v_1 + v_2 + v_3 + (v_4(1+\alpha) + (v_5(1+2\alpha) + v_6(1+3\alpha) + \ldots\right] = \omega\left[\Sigma v + \alpha\,(v_4 + v_5 + v_6 + \ldots)\right]$$

$$= \ldots\ldots$$

$$\Phi = \omega v_0 + \omega v_0 \alpha \left(\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^3$$

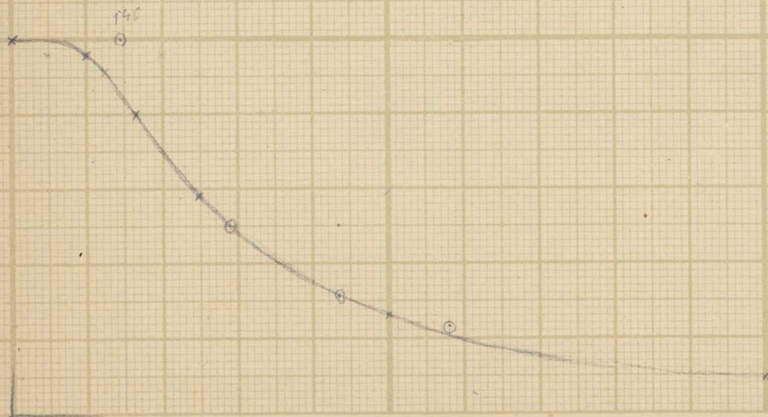
$$\mu = \frac{\mu_0}{\left[1 - \Phi - \frac{3}{2}\Phi^{5/3}\right]^{5/2}}$$

I

$\frac{13 \cdot 5}{4 \cdot 15} = \frac{13}{83} = 15.6$ (1/2) $\frac{9.2}{8.3} = 1.19$

47 / 55

Lösung



Zeit

1

90103
−8743
8667

$1 - \frac{2}{e}$

0.736
0.264

114 : 111 = 1'03 1'03 1'55 1085 831 (1'125)

238 : 169 = 1'45 0'45 0'55 0726 (0'40)

74 363

84 26

199

174 : 129 = 1'74 -0'26 0'45/2904 0'326

95 26 1452

5 - (0'320)

126 : 69 = 1'82 -1'18 ~~1'45~~ (-1'052)

57

18

-1'69 2' (-1'78)

74 : 32 = 2'31

100 (-2'50)

4

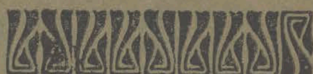
11 : 5 = 2'20 -2'80

-5



WYRÓB KRAJOWY

MARKA OCHRONNA

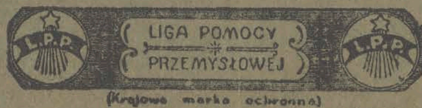


[illegible 1875]

Göttingen

Morris Dwegny

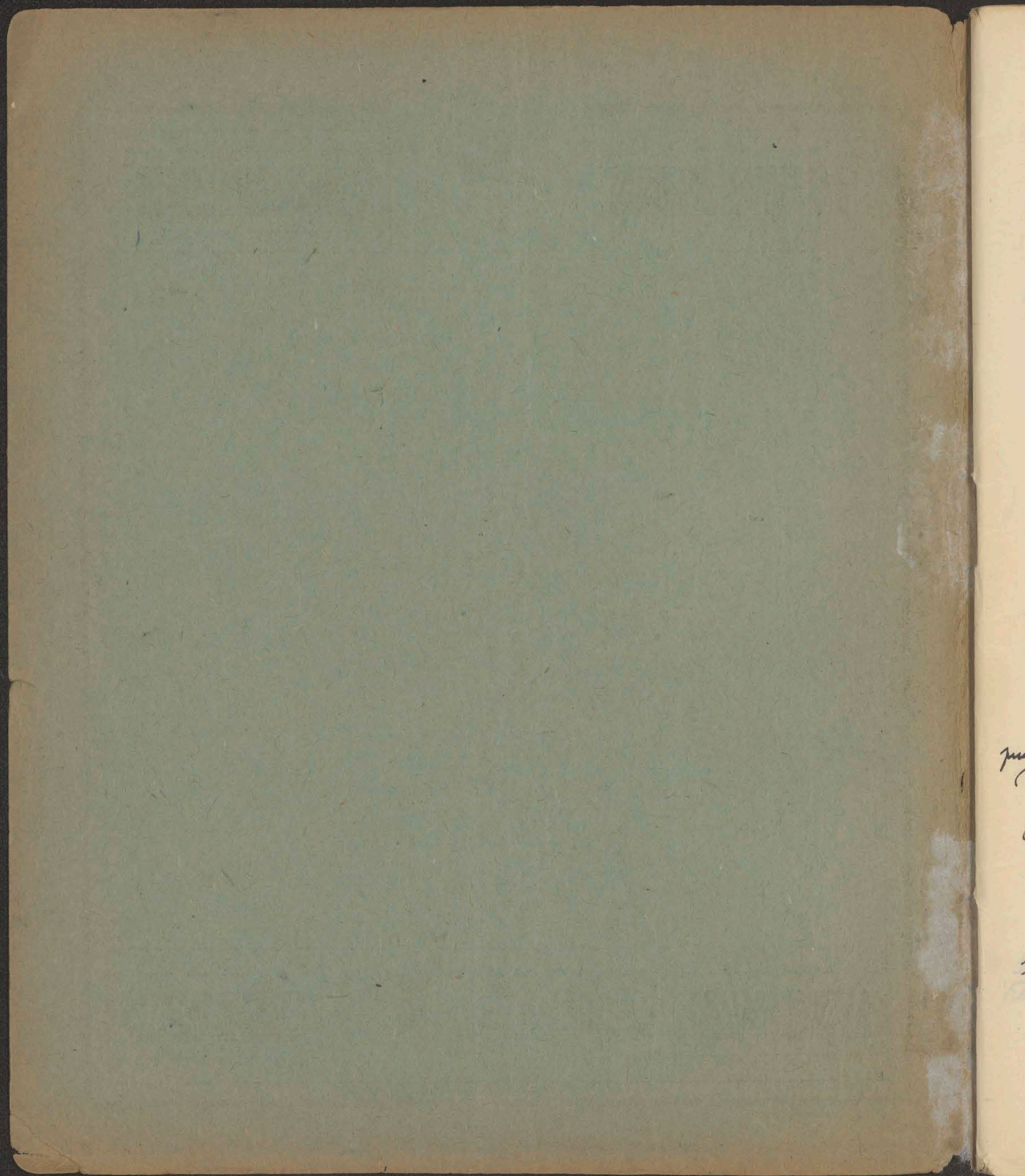




(Krajowa marka ochronna)

O. S.





$N = 3$ ($m=1$, $N=1$) $\frac{3!}{1!\,2!}\left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{3}{8}$

+++ ---
++- +--
+-+ -+-
-++ --+

$N = 5$ $\frac{5!}{2!\,3!}\left(\frac{1}{2}\right)^5 = \frac{10}{32}$

(1912)

Langevin CR 154 p. 1359

Sur l'agitation interne des cristaux liquides

$\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$

Übersicht	3	1	−1	−3
	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8}$

$$t\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2}\right)^2 2 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 3 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 4 + \cdots\right]$$

$$\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 + \cdots = 1$$

$$+ \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}\cdots\right] \quad + \frac{1}{2}$$

$$+ \left(\frac{1}{2}\right)^2\left[\frac{1}{2}+\cdots\right] \quad + \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

$$+ \left(\frac{1}{2}\right)^3\left[\frac{1}{2}+\cdots\right] \quad + \left(\frac{1}{2}\right)^3$$

$= 2t$

~~liczba przejść~~ przeciętna liczba rzutów, po których wynik będzie 0 albo >0 $= 2$

$\int_{-\delta^2}^{-\delta^2}$ $kN\delta^2$

Ogólnie $\bar{N}_m = \sum_{N=m}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{\left(\frac{N-m}{2}\right)!\left(\frac{N+m}{2}\right)!} N$

logarytm $=$

$$-\left(\frac{N}{2(m)}\right)^{(m)+\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2(m)}\right)^{(m)+\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{N}{2}}}$$

$(m) = \frac{N-m}{2}$

$(m) = \frac{N+m}{2}$

$\frac{N}{N-m} = 1+\delta$

$m = N\left(1 - \frac{1}{1+\delta}\right)$

$= N\frac{\delta}{1+\delta}$

$$\sqrt{\frac{2}{\pi N}} \left(\frac{N}{N-m}\right)^{\frac{N+1-m}{2}} \left(\frac{N}{N+m}\right)^{\frac{N+1+m}{2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

$N-m = \frac{N}{1+\delta}$ $N+m = N\frac{1+2\delta}{1+\delta}$

$(1+\delta)^{\frac{1}{2}\frac{N\delta}{1+\delta}}$ $\frac{N\delta}{1-\delta}$ $\delta = \frac{m}{N-m}$

$$\sqrt{\frac{2}{N\pi}}\int e^{-\frac{m^2}{N}} dm \qquad \frac{m}{N} = x$$

$$\frac{2}{N} = dx$$

$$\sqrt{\frac{2}{N\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2 N} \frac{N\,dx}{2} = = \sqrt{\frac{2}{N\pi}}\sqrt{\frac{\pi}{N}}\, N$$

$$x^2$$

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$h = \frac{N}{2} - (n) \qquad (n) = \frac{N-n}{2}$$

$$= \frac{n}{2}$$

$$\int x^2 \sim = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

$$\mu = N$$

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi N}{4}}} \cdot e^{-\frac{n^2}{4}\frac{1}{2\frac{N}{4}}} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\, e^{-\frac{n^2}{2N}}$$

$$\alpha = t\sqrt{2\mu p q}$$

$$= t\sqrt{\frac{N}{2}}$$

$$\frac{N}{2}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \underbrace{t^2 e^{-t^2} dt}_{\frac{\sqrt{\pi}}{4}} = \frac{N}{4}$$

$$\frac{\int e^{-\frac{m^2}{2N}} m^2\, dm}{\int e^{-\frac{m^2}{2N}} dm} \quad \Bigg\| \quad \frac{N^2\int e^{-\frac{Nx^2}{2}} x^2\, dx}{\int e^{-\frac{Nx^2}{2}} dx} = N^2 \cdot \frac{1}{2\frac{N}{2}} = N$$

$$\frac{m^2}{N} = x$$

$$\frac{m^2}{2N} = x$$

$$N = \frac{m^2}{2x}$$

$$\overline{N}_{(m)} = \frac{\int_m^\infty e^{-\frac{m^2}{2N}} N\, dN}{\int_m^\infty e^{-\frac{m^2}{2N}} dN}$$

$$dN = -\frac{m^2}{2x^2} dx$$

$$\frac{\int_{\frac{m}{2}}^0 e^{-x} \frac{m^4}{4x^3} dx}{\int e^{-x} \frac{m^2}{2x^2} dx} = \frac{m^2}{2}\frac{\int \frac{e^{-x}}{x^3} dx}{\int \frac{e^{-x}}{x^2} dx}$$

$$\overset{W_0}{m\left|\frac{m!}{0!\,m!}\left(\frac{1}{2}\right)^m\right.} + (m+2)\overset{W_1}{\left|\frac{(m+2)!}{1!\,(m+1)!}\left[1-\frac{m!}{0!\,m!}\left(\frac{1}{2}\right)^m\right]\left(\frac{1}{2}\right)^{m+2}\right.} +$$

$$+(m+4)\overset{W_2}{\left|\frac{(m+4)!}{2!\,(m+2)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{m+4}\left[1-\frac{m!}{0!\,m!}\left(\frac{1}{2}\right)^m\right]\left[1-\frac{(m+2)!}{1!\,(m+1)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{m+2}\right]\right.} +$$

$$= m\left(\frac{1}{2}\right)^m + (m+2)\,\frac{m+2}{1!}\left(\frac{1}{2}\right)^{m+2}\left[1-\left(\frac{1}{2}\right)^m\right] + (m+4)\,\frac{(m+3)(m+4)}{1.\;2!}\left(\frac{1}{2}\right)^{m+4}\left[1-\right.$$

$$\sum{}' \frac{(m+p)\,(m+p-1)\,(m+p-2)\cdots}{\frac{p}{2}\;\left(\frac{p}{2}-1\right)\;\left(\frac{p}{2}-2\right)\cdots}$$

$$\sum{}' (m+2p)\;\frac{(m+2p)\,(m+2p-1)\,(m+2p-2)\cdots(m+p+1)}{p\;\;(p-1)\;\;(p-2)\cdots 1}\left(\frac{1}{2}\right)^{m+2p}\left[1-\right.$$

$$(m+2p)\;\binom{m+2p}{p}\left(\frac{x}{2}\right)^{m+2p}\left[1-\right.$$

$$\lg W_n = \lg\left\{\frac{(m+2n)!}{n!\,(m+n)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{m+2n}\right.\;\underbrace{\left[1-\frac{m!}{0!\,m!}\left(\frac{1}{2}\right)^m\right]\left[1-\frac{(m+2)!}{1!\,(m+1)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{m+2}\right]\left[1-\frac{(m+4)!}{2!\,(m+2)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{m+4}\right]\left[\cdots\right\}}_{\lg\;=}$$

$$=$$

$$\frac{n}{m} = \beta$$

$$\sum\binom{m+2p}{p}\left(\frac{x}{2}\right)^{m+2p} = \left(\left(\frac{x}{2}\right)^2\right)\left(\frac{m}{2}+p\right)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{m+2n}{n\,(m+n)}}\;\frac{\left(\frac{m}{2}+n\right)^{m+n}}{n^n\,(m+n)^{m+n}}\left(\frac{m}{2}+n\right)^n$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{m+2n}{n\,(m+n)}}\left(\frac{\frac{m}{2}+n}{m+n}\right)^{m+n}\left(\frac{\frac{m}{2}+n}{n}\right)^n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{1+2\beta}{(1+\beta)\,\beta m}}\left(\frac{\frac{1}{2}+\beta}{1+\beta}\right)^{m(1+\beta)}\left(\frac{\frac{1}{2}+\beta}{\beta m}\right)^{\beta m}$$

22 341–352 1911

Mc Keehan Ph Rev. 33 p 153–172 (1912)

$$A = \frac{6}{5\pi f}$$

Ph Z 12 p 707–721 (1911)

~~Zeitschr 36 p. 832~~
Arrhenius Adsorption

$$k \frac{dx}{dc} = \frac{S-x}{x}$$

$$\lg \frac{S}{S-x} - \frac{x}{S} = kc$$

$$\lg \frac{S}{S-x} - Ax = kc$$

wenn $AS=1$

Stark ... Kritik Berichte 36 p 880 (Kossel)

Sanns ... Annal Phys 1911 p 191

... $\sqrt{ac}$

(... Orientation)

$a=7$

119

+ − 1/2

−+ (crossed out) −+
−− 1/4

−++
−+−
−−+ 1/8
−−−

−+−+
−+−−
−−++ 1/16
−−+−
−−−+
−−−−

−+−++
−+−+−
−+−−+
−+−−− 1/32
−−+++
−−++−
−−+−+
−−+−−
−−−++
−−−+−
−−−−+
−−−−−

2/32 = 1/16

−+−+−+
−+−+−−
−+−−++
−+−−+−
−+−−−+
−+−−−−
−−+++−+
−−++−−
−−+−++
−−+−+−
−−+−−+
−−+−−−
−−−+++
−−−++−
−−−+−+
−−−+−− (corrected)
−−−−++
−−−−+−
−−−−−+
−−−−−−

5/128

1/64 1/128

−++ 0
+++ 0
−++ 0 (crossed out lines)
+++ 0
+++ 0
−++ 0
+++ 0 $\left(\frac{N}{2}\right)$
−++ 0
+++
+++
−++
+++
+++
+++

1
1
2
5
14
42
132
429
1430

14/(128.4) = 7/256

42/(128.16) = 3.7/(128.8)

429/(128.64) = 143.3/ = 3.11.13

2.5.11.13

1 1 2 5 14

−1/2 −3 3/2
−1/2 −2 5/2
−1/2 −1 3/2

Summ:

			+1	+1	+2
		−2 (1)	0 (1)	+1 (1)	+3
	−3 (1)	−1 (2)			2 4
−4 (1)	−2 (3)	0 (2)		+1	3 5
−5 (1)	−3 (4)	−1 (5)			
(1)	(5)	(9)	(5)		

+ − + − ++ − − −

(1) (6) (14) (14)

(1) (7) (20) (28) (14)

(1) (8) (27) (48) (42)

(1) (9) (35) (75) (90) (42)

(1) (10) (44) (110) (165) (132)

154 (275) (297) 132)

429 572 429

1001 1001 429

1430

$$W\left(\overbrace{\tfrac{N}{2}+m - \tfrac{N-m}{2}}^{m}\right) = \sqrt{\frac{2}{N\pi}}\, e^{-\frac{m^2}{2N}}$$

Vrausztkiny [illegible] N, m:

$$\sum_{N=m}^{\infty} \left[\frac{N!}{\left(\frac{N-m}{2}\right)!\left(\frac{N+m}{2}\right)!}\left(\tfrac{1}{2}\right)^{N}\right] \qquad \int_m^\infty \sqrt{\frac{2}{N\pi}}\, e^{-\frac{m^2}{2N}}\, dN$$

$$\frac{m^2}{2N} = x^2 \qquad m = x\sqrt{2N}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{2}{N\pi}}\, e^{-\frac{m^2}{2N}} \frac{dm}{2} = 1$$

prawdop. że przy rzucie N wypadnie suma mniejsza niż m:

$$\underbrace{\int_{-\infty}^{m} \sqrt{\frac{1}{2N\pi}}\, e^{-\frac{m^2}{2N}}\, dm}_{\varphi(m,N)}$$

$$\int_m^\infty = f(m, N)$$

$$f(m,m) + [1-f(m,m)]\, f(m,m+1) + [1-f(m,m)][1-f(m,m+1)]\, f(m,m+2) + \dots$$

$$[1-\varphi(m,m)] + \varphi(m,m)[1-\varphi(m,m+1)] + \varphi(m,m)\,\varphi(m,m+1)[1-\varphi(m,m+2)] + \varphi(m,m)\varphi(m,m+1)\varphi(m,m+2)(1-\varphi\dots)$$

$$= 1 - \varphi(m,m)\,\varphi(m,m+1)\,\varphi(m,m+2) \dots \varphi(m,N)$$

$$= \bar{M} = m f(m,m) + (m+1)[1-f(m,m)]\, f(m,m+1) + (m+2)[1-f(m,m)][1-f(m,m+1)]\, f(m,m+2) + \dots$$

$$\lim \frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{n+1}{n}\,[1-f(m,n)]\,\frac{f(m,n+1)}{f(m,n)}$$

czas przeciętnej potrzeby?

$$m + (m+1)\tfrac{1}{2} + (m+2)(\tfrac{1}{2})^2 + (m+3)(\tfrac{1}{2})^3 + \dots$$

$$\Sigma = 1 + 1\cdot\tfrac{1}{2} + 2\cdot(\tfrac{1}{2})^2 + 3\cdot(\tfrac{1}{2})^3 + 4(\tfrac{1}{2})^4 + \dots$$

$$2\Sigma = \text{[illegible]} \quad 2 + 1 + 2\cdot\tfrac{1}{2} + 3(\tfrac{1}{2})^2 + 4\cdot(\tfrac{1}{2})^3 + \dots$$

$$= \quad (\tfrac{x}{2}) \text{[illegible]}$$

$$\frac{1}{1-\frac{x}{2}} = 1 + \frac{x}{2} + (\frac{x}{2})^2 + (\frac{x}{2})^3 + \dots$$

czas przeciętnej potrzeby:

$$\overline{M} = \frac{m\left[1-\varphi(m,m)\right] + (m+1)\,\varphi(m,m)\left[1-\varphi(m,m+1)\right] + (m+2)\,\varphi(m,m)\,\varphi(m,m+1)\left[1-\varphi(m,m+2)\right] + \dots}{1-\varphi(m,m) + \varphi(m\ldots)\left[\quad\right] + \varphi(m\ldots)\,\varphi(m\ldots)\left[1 - \ldots\right] + \dots}$$

$$\lim \frac{u_{n+1}}{u_n} = \lim \frac{N+1}{N} \; \frac{\varphi(m,N)\left[1-\varphi(m,N+1)\right]}{\left[1-\varphi(m,N)\right]} \neq \frac{1}{2} \quad \text{jeśli } \lim \frac{m}{N} = 0$$

Biorąc $m=1$

$N=1$	$N=3$	$N=5$
$\frac{1}{2}\,\frac{1!}{6!\,1!} = \frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2})^3\,\frac{3!}{1!\,2!} = \frac{3}{8}$	$(\frac{1}{2})^5\,\frac{5!}{2!\,3!} = \frac{5}{16}$

Ale w poprzednim przykładzie chodzi o coś zupełnie innego mianowicie

dla N wypisać wszystkie możliwe kombinacje np.

(− + − − + + +) − + + − −

+ + − − + + + − + + + − i policzyć te które dają sumę m, ale z dodatkowym warunkiem że przy liczeniu stopniowym suma m <u>dopiero</u> przy N-tym ciągnięciu została osiągnięta

bo jeśli poprzednio już sumę m otrzymano to już dalej nie grano

~~p(N, m)~~ = ~~p(N-2, m-2)~~

Liczba tych kombinacyj których suma jest m: $\frac{N!}{\left(\frac{N-m}{2}\right)!\ \frac{N+m}{2}!}\left(\frac{1}{2}\right)^N$

z tych odpadają owe kombinacye dla których już suma ostatnich (N-2) jest m albo ~~większa od m~~

jeśli przy N ostrzałach suma ma być m to możliwe tylko jeśli przy

N-2 ostrzałach suma była

m-2	++
m	+- , -+
m+2	--

ale nie wszystkie kombinacye dające sumę m-2 przy (N-2) ostrzałach są korzystne bo

odpadają z nich te które przy N-4 ostrzałach miały sumę m

−+−−+++ | −+−+ odp.

−+−−+++ | −−++ odp.

~~−+−+++~~ | −+ −+ | ++−− −+−+ odp.

Więc można także tak powiedzieć odpadają wszystkie kombinacye które miały sumę ~~[illegible]~~ m

albo przy ~~N-2 albo N-4 N-6~~ ... ostrzałach

N-2 albo N-4 N-6

Odpadają: −++ | ++−− −+−+

−++ ++−− | −+−+

−++ ++−− −+ | −+

} tak liczyłbym się tę samą kombinację 3 razy jako odpadającą!

0
2
6
20
70

$\frac{9.\overset{5}{\cancel{10}}.11.\cancel{12}}{\cancel{24}} = \frac{55.9}{495}$

96
84
80
70
330

165

$\frac{\cancel{3}.4.5.\cancel{6}}{\cancel{36}}$

$\frac{\cancel{5.6.7.8}}{\cancel{24}}$

$\frac{2m!}{(m!)^2} = \frac{(m+1)(m+2)\ldots(2m)}{1.2.3\ldots m}$

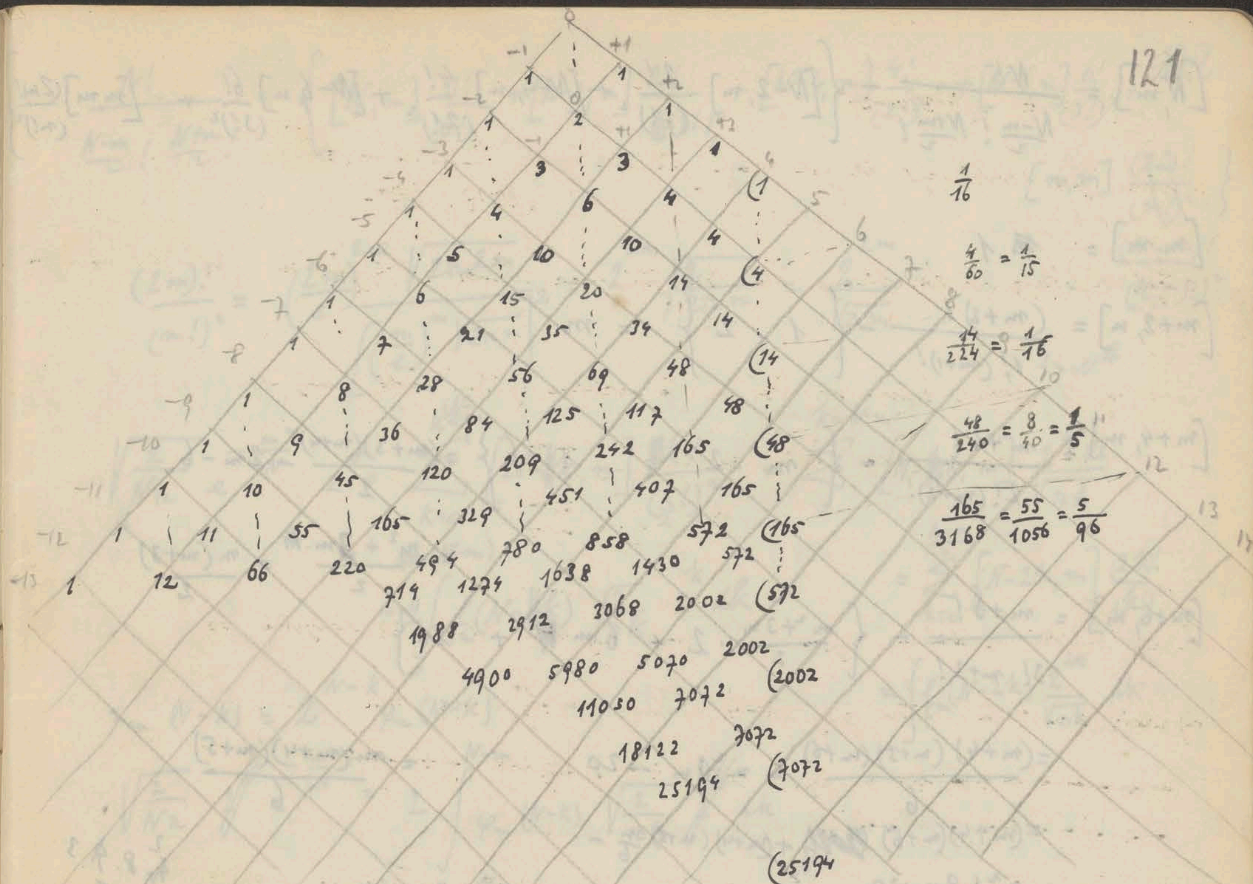
$\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}!\right)^2}$

$\frac{1.2.3.4.5.6\ldots m(m+1)(m+2)(m+3)\ldots(2m-1)(2m)}{(1.2.3.4\ldots m)^2}$

$\frac{4!}{(2!)^2}\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{6}{\cancel{12}}$

$$\boxed{\frac{2m!}{(m!)^2} = 2^m\ \frac{1.3.5.7\ldots(2m-1)}{}}$$

$\frac{1.3.5.7}{1.2.3.4} \cdot 2^4$



(+ + + +

(+ + + + +   + + + + −

((+ + + + | + +   (+ + + + | + − − +   ((+ + + + | − −

\|||(+ + + − + +
+ + − + + +
+ − + + + +
− + + + + +

$$[N, k] = \frac{N!}{\frac{N-k}{2}!\,\frac{N+k}{2}!} - \left\{ [N-(m-k), m] + [N-(m-k)-1, m](m-k) + \dots \right\}$$

$$[N, m] = \frac{N!}{\frac{N-m}{2}!\,\frac{N+m}{2}!} - \left\{ [N-2, m]\frac{2!}{(\frac{2}{2}!)^2} + [N-4, m]\frac{4!}{(\frac{4}{2}!)^2} + [N-6, m]\frac{6!}{(\frac{6}{2}!)^2} + \dots [\;]\frac{2m!}{(m!)^2} \right\}$$

$$[12, 4] = \frac{12!}{4!\,8!} - \left\{ [\,48\,] \cdot 2 + 14\,\frac{4!}{4} + 4\,\frac{6!}{(3!)^2} + 1 \cdot \frac{8!}{(4!)^2} \right\}$$

6 20 70

(stimmt)

$$[N,m] = \frac{N!}{\frac{N-m}{2}!\ \frac{N+m}{2}!} - \left\{ [N-2,m]\frac{2!}{(1!)^2} + [N-4,m]\frac{4!}{(2!)^2} + [N-6,m]\frac{6!}{(3!)^2} + \dots [m,m]\frac{(2m)!}{(m!)^2} \right\}$$

$$[m,m] = 1$$

$$[m+2,m] = \frac{(m+2)!}{1!\,(m+1)!} - \left\{ 1 \cdot 2 \right\} = m$$

$$[m+4,m] = \frac{m+4!}{2!\,(m+2)!} - \left\{ m \cdot 2 + 1 \cdot 6 \right\} = \frac{(m+3)(m+4)}{2} - 2m - 6$$

$$= \frac{m^2+3m}{2} = \frac{m(m+3)}{2}$$

$$[m+6,m] = \frac{m+6!}{3!\ m+3!} - \left\{ \frac{m^2+3m}{2}\cdot 2 + 6m + 20 \right\}$$

$$= \frac{(m+4)(m+5)(m+6)}{6} - m^2 - 9m - 20 \qquad = \frac{m(m+4)(m+5)}{6}$$

$$= (m+4)(m+5) + (m+4)(m+5)\frac{m}{6} -$$

$$m^2 + 9m + 20$$

$$\frac{4 \cdot 8 \cdot 9}{6}$$

$$= \frac{m^3 + 9m^2 + 20m}{6}$$

$$[m+8,m] = \frac{m+8!}{4!\ m+4!} - \left\{ \frac{m^3+9m^2+20m}{6\ 3}\,2 + \frac{m^2+3m}{2}\,3\cdot 2 + m \cdot 20 + 70 \right\}$$

$$= \frac{(m+5)(m+6)(m+7)(m+8)}{6 \cdot 4}$$

$$\frac{13}{12} - \frac{20}{3} - 29$$

$$\frac{N!}{\frac{N-m}{2}!\,\frac{N+m}{2}!} = \left\{ [N,m]\frac{0!}{0!} + [N-2,m]\frac{2!}{(1!)^2} + [N-4,m]\frac{4!}{(2!)^2} + [N-6,m]\frac{6!}{(3!)^2} + \dots + [m,m]\frac{(2m)!}{(m!)^2} \right\}$$

$$\frac{(N-m)!}{\left(\frac{N-m}{2}\right)!^2}$$

$$\frac{(2m)!}{(m!)^2} = \frac{\left(\frac{2m}{e}\right)^{2m}\sqrt{2\pi 2m}}{\left[\left(\frac{m}{e}\right)^m\sqrt{2\pi m}\right]^2} = 2^{2m}\sqrt{\frac{2}{2\pi m}} = \frac{2^{2m}}{\sqrt{\pi m}}$$

$2m = N^{\#}$ (uncertain)

$$\sqrt{\frac{2}{N\pi}}\,e^{-\frac{m^2}{2N}}\cdot 2^N = \sum_{k=0}^{k=N-m}[N-k,m]\frac{k!}{\left(\frac{k}{2}!\right)^2} = \sum_0^{k=N-m}[N-k,m]\frac{2^k\sqrt{2}}{\sqrt{\pi k}}$$

$$= 2\int_0^{(N-m)} f_m(N-k)\sqrt{\frac{2}{\pi k}}\,2^k\,dk$$

$$= \sum_{k=0}^{\frac{N-m}{2}}[N-2k,m]\frac{(2k)!}{(k!)^2}$$

$$= \int f_m(N-2k)\frac{2^{2k}}{\sqrt{\pi k}}\,dk$$

$$f_m(N-k) = 2^{N-k}\varphi_m(N-k)$$

$$\sqrt{\frac{2}{N\pi}}\,e^{-\frac{m^2}{2N}} = 2\int_0^{N-m}\varphi_m(N-k)\sqrt{\frac{2}{\pi k}}\,dk$$

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{N}}\,e^{-\frac{m^2}{2N}} = \int_0^{N-m}\varphi_m(N-k)\frac{dk}{\sqrt{k}} = \int_m^N \varphi_m(n)\frac{dn}{\sqrt{N-n}}$$

$$-\frac{1}{2\sqrt{N}}\frac{m}{N}\,e^{-\frac{m^2}{2N}} = \frac{\varphi_m(m)}{\sqrt{N-m}} + \int_0^{N-m}\frac{\partial\varphi_m(N-k)}{\partial m}\frac{dk}{\sqrt{k}}$$

$\lim \frac{m^2}{N} = 0$:
$$\frac{1}{2\sqrt{N}} = \int_0^N \varphi_m(x)\frac{dx}{\sqrt{N-x}}$$

$$\int\sqrt{\frac{x}{N-x}}\,dx = \int\frac{x\,dx}{\sqrt{Nx-x^2}} = \int\frac{dx}{\sqrt{Nx-x^2}} - \sqrt{Nx-x^2}$$

$$= \int\frac{dx}{\sqrt{\frac{N^2}{4}-\left(\frac{N}{2}-x\right)^2}} - \sqrt{\dots}$$

$$= \arcsin\left(1-\frac{2x}{N}\right) - \sqrt{Nx-x^2}$$

Więc (uncertain) $f_m(N-2k) = \frac{2^{N-2k}}{N}$
będzie to spełnione dla $\lim N=\infty$

15, 2, 17, 1000, 32 (crossed out; uncertain)

0

−1 1   +1 (1

−2 1   0 1   +2

−3 1   2   (1   3

−4 1   3   2   4

−5 1   4   5   (2   5

−6 1   5   9   5   6

−7 1   6   14   14   (5   7

−8 1   7   20   28   14   8

1   8   27   48   42   (14   9

1   9   35   75   90   42

1   10   44   110   165   132   (42   11

$\frac{1}{2}$

$\left(1-\frac{1}{2}\right)\frac{1}{4} = \frac{1}{8}$

$\left(1-\frac{1}{2}\right)\left(1-\frac{1}{8}\right)\frac{2}{12} = \frac{7}{8.12}$

$7\left(\frac{1}{2}\,\frac{7}{8}\,\frac{89}{8.12}\cdot \frac{1}{8}\right) =$ ~~$\frac{7.89}{8.12.128}$~~

8

$\frac{14}{140} = \frac{1}{10}$

$\frac{6}{72} = \frac{1}{12}$

~~$\frac{1}{2}\left[1+\frac{1}{4}\right.$~~ $\frac{1}{2} + \frac{1}{2.4} + \frac{1.3}{2.4.6} + \frac{1.3.5}{2.4.6.8} +$

$= \frac{1}{2}\left[1+\frac{1}{4}\left[1+\frac{3}{6}\left[1+\frac{5}{8}\left[1+\frac{7}{10}\left[1+\frac{9}{12} + \text{—}\right]\right.\right.\right.\right.$

~~2 4 12 40 140~~ 204

~~1 2 1.3 1.5~~

$$\frac{8!}{4^8 (4!)^2}\,\frac{1}{10} = \frac{8\cdot 7\cdot 6\cdot 5\cdot \ldots}{2^8 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 10} = \frac{7}{256}$$

$$\frac{1}{2}\,\frac{2}{8}\,\frac{1}{6} \quad (1-\tfrac{1}{2})(1-\tfrac{1}{4})\,\frac{1}{6} = \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{6} = \frac{1}{16}$$

$$\frac{N}{\left(\frac{N-1}{2}!\right)^2 \frac{N+1}{2}\cdot 2^N}$$

$$(1-\tfrac{1}{2})(1-\tfrac{1}{4})(1-\tfrac{1}{6})\,\frac{1}{8} = \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{5}{6}\,\frac{1}{8} = \frac{5}{128}$$

$$\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{5}{6}\,\frac{7}{8}\cdot\frac{1}{10} = \frac{7}{256}$$

Ogólnie prawdop. żeby (+1) wyszło jako suma przy $\underline{N}$ rzutach $= \dfrac{1.3.5.7\ldots(N-2)}{2.4.6.8\ldots(N-1)}\,\dfrac{1}{N+1}$

$$p(N) = \frac{(N-1)!}{2^{N-1}\left(\frac{N-1}{2}!\right)^2}\,\frac{1}{N+1} \qquad \frac{1.3.5.7\ldots(N-2)N}{2.4.6.8\ldots(N-1)(N+1)}\,\frac{1}{N+3}$$

$$p(N+2) = \frac{(N+1)!}{2^{N+1}\left(\frac{N+1}{2}!\right)^2}\,\frac{1}{N+3} = \frac{1}{2^N}\,\frac{1}{N+2}\,\frac{2^N}{\sqrt{\pi\frac{N}{2}}} = \frac{1}{N+2}\sqrt{\frac{2}{N\pi}}$$

$$= \frac{\left(\frac{N-1}{e}\right)^{N-1}}{\left(\frac{N-1}{2e}\right)^{N-1} 2^{N-1}}\,\frac{1}{N+1}\,\frac{\sqrt{2(N-1)\pi}}{\frac{N-1}{2}\pi}$$

$$= \frac{1}{N+1}\sqrt{\frac{2}{(N-1)\pi}} \quad ?$$

$$\frac{p(N+2)}{p(N)} = \frac{1}{2}\,\frac{N}{\left(\frac{N+1}{2}\right)^2}\,\frac{N+1}{N+3} = \frac{2}{N}\,\frac{N+1}{N+2} = \frac{N}{N+3}$$

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{(N+2)\,p(N+2)}{N\,p(N)} = \frac{N\,(N+2)}{N\,(N+3)}$$

↓ Tak jak szereg harmoniczny rozbieżne!

To dałoby całkiem inną konwergencję

czy mi wolno używać wzoru Stirlinga do szybkości konwergencji?

$$\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} = (1-x^2)^{-1/2} = 1 + \frac{x^2}{2} + \frac{-\frac{1}{2}\,-\frac{3}{2}}{1.2}\,x^4 - \frac{-\frac{1}{2}\,-\frac{3}{2}\,-\frac{5}{2}}{1.2.3}\,x^6 \;\ldots$$

$$= 1 + \frac{x^2}{2} + \frac{1.3}{1.2}\left(\frac{x^2}{2}\right)^2 + \frac{1.3.5}{1.2.3}\left(\frac{x^2}{2}\right)^3 \ldots$$

$$= 1 + 1\frac{x^2}{2} + \frac{1.3}{2.4}\,x^4 + \frac{1.3.5}{2.4.6}\,x^6 + \ldots$$

$$\int \frac{x\,dx}{\sqrt{1-x^2}} =$$

$$(1-x^2)^{1/2} = 1 - \frac{\frac{1}{2}}{1}\,x^2 + \frac{\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)}{1.2}\,x^4 - \frac{\frac{1}{2}\,-\frac{1}{2}\,-\frac{3}{2}}{1.2.3}\,x^6 \ldots$$

$$\sqrt{1-x^2} = 1 - \frac{x^2}{2} - \frac{1.}{2.}\,\frac{x^4}{4} - \frac{1.3}{2.4.}\,\frac{x^6}{6} - \frac{1.3.5}{2.4.6}\,\frac{x^8}{8} \ldots$$

$x=0$

$$1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,\frac{1}{4} + \frac{1.3}{2.4}\,\frac{1}{6} + \frac{1.3.5}{2.4.6}\,\frac{1}{8} \ldots$$

stimmt

Natomiast szereg

$$\bar{M} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,\frac{3}{4} + \frac{1.3}{2.4}\cdot\frac{5}{6} + \frac{1.3.5}{2.4.6}\cdot\frac{7}{8}$$

$$= \lim_{x=1}\left[\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} - 1\right] = \text{divergent!}$$

czem dłuższy wyjaś tem mniejszy będzie procent wypadków gdzie +1 nie zostało osiągnięte ale raz przekroczony to odległość będzie coraz dłuższa, nie dążąc do granicy skończonej!

Więc średni czas przebiegu $=\infty$!

Kommt es nicht in der Molekulartheorie auch wesentlich an auf die Gleichheit der Moleküle untereinander? Man braucht gar nicht eine Gibbs'sche Mannigfaltigkeit, da alle Moleküle permutierbar sind, also genügt schon ein $\frac{1}{n!}$ Teil derselben? Es sind schon alle möglichen Bewegungsfälle enthalten.

W Gibbsa statystyce brak kryteryów dla prędkości relaksacyi

N. p. system złożony z n drobin (punktowych), z których każda podlega sile sprężystej, sprowadzającej do pozycyi równowagi, wcale żadnej tendencyi wyrównania nie okazywałby, i rozkład prędkości dowolny otrzymałby się. Tak samo idealna struna drgająca w tonach prostych.

Natomiast system złożony z n drobin zderzających się między sobą okazuje relaksacyę w najwyższym stopniu. W czem leży różnica?

W pierwszym wypadku mała różnica prędkości lub spółrzędnych jednej drobiny wywoła po skończonym czasie także tylko małą różnicę prędkości tejże drobiny (ale dużą położenia (z biegiem czasu)) a żadnych różnic w biegu innych drobin!

W drugim przypadku przeciwnie! Jakakolwiek mała różnica wywoła zmianę zupełną zderzeń drobiny danej i innych.

~~Oprócz tego~~ w pierwszym wypadku każda drobina jest jakby systemem izolowanym

Gibbsa teorya opiera się na drugim (w drugim) drobiny są „gekoppelt"

!!! czy teorya by [illegible] wspólna mowa o dd (Ezenta)?

Galtona maszyna gdyby dno w różnych postaciach dać

~~Czy można~~

1). Jak zmieniłby się efekt, gdyby gwoździe były ustawione nieregularnie? Wcale nie?

2). Gdyby gwoździe były ~~tak~~ ustawione regularnie, ale każdy miał np. kształt asymetryczny sprzyjający odbiciu +?

Przesunięcie krzywej i deformacya

3). Gdyby ~~ustawienie~~ ustawienie ich było systematycznie asymetryczne?

4). Gdyby deska ukośna w środku

Kleine Ursache grosse Wirkung = Zufall Poincaré

Definition der Zustandswahrscheinlichkeit (Einstein etc.) unbefriedigend weil Definition in bezug auf homogene Verteilung einer Systemmenge

In Wirklichkeit Wahrscheinlichkeit bei individuellem System = Zeitverhältnis

Ist das äquivalent?

Wahrscheinlichkeit bei Systemmenge = mittleres Zeitverhältnis
↓
falls vernünftiger Grenzwert constatierbar

Als unabhängige Veränderliche, welche den willkürlichen Anfangszustand definieren, werden

gewählt: $x\ y\ z \ldots\ \dot{x}\ \dot{y}\ \dot{z} \ldots$

dies setzt Gleichungen der Mechanik voraus

Wenn es sich um nicht ~~mechanische~~ rein mechanische Phänomene handeln würde, ~~sind~~ wären das nicht willkürliche

Grössen

~~drei aufeinanderfolgende~~ infinitesimal nahe
Zeitpunkte greifen eng
verbunden, Krümmungskreis

z.B. wenn ausser Molekülen noch der elektromagnetische Wellenzustand berücksichtigt wird, dann sind wohl

$x_0\ y_0\ z_0\quad \dot{x}_0\ \dot{y}_0\ \dot{z}_0 \ldots$ nicht willkürlich? oder ungenau und vorstellbar

Werte gleich wahrscheinlich

Dann wäre vielleicht das homogene Medium des n dimensionalen Raumes durch ein strukturelles körniges Medium zu ersetzen?

Kann dies nicht einen Übergang bilden zu den Quanten?

Wie wenn man im Gibbs'schen Bild die Flüssigkeit durch Punktmengen ersetzt und deren wahrscheinliche Abweichung von normaler Dichte berücksichtigt?

Nach Hesseberg, Kaus gilt für Sinusschwingungen der Superpositionssatz nicht wohl aber, wenn ~~ist~~ im ~~Kraftgesetz~~ die potentielle Energie von höherem als dem zweiten Grade ist.

Nun zeigt Kalähne p. 52–58 nach Rayleigh, dass bei beliebigen durch Potenzreihen darstellbaren Kraftgesetz die Bewegung sich durch ~~...~~ Superposition von Sinusschwingungen (Fourier'schen Reihen) darstellen lässt

Wo liegt der Widerspruch? unendliche Anzahl von Gliedern?

Ist es wahr dass das Prinzip d. kleinsten Wirkung unbedingt Superpositionen nach sich zieht oder läuft da noch eine spezielle mechanische Voraussetzung mit unter?

Lässt sich wirklich die allgemeine Elektronik dem Prinzip d. kleinsten Wirkung unterordnen? Vielleicht formell wenn T u. U Funktionen von anderer Gestalt als in Mechanik sind. Was ist überhaupt der wesentliche Sinn des Prinzips

Der wesentliche Sinn der Mechanik scheint mir zu sein: die Willkürlichkeit der Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten; resp. die Willkürlichkeit zweier Zeitlagen resp. dass die Bewegungsgleichungen zweiten Grades sind. Das enthält die ganze Mechanik in sich.

Ist das in Elektronik der Fall? Sind nicht in Elektronik noch weitere Bestimmungsstücke? Selbststrahlung!

Nach Abraham II p. 191 lässt sich Elektronik unter die Lagrange'schen Gleichungen subsummieren, jedoch nur im Falle quasistationärer Bewegung in der Art wie in der Mechanik.

De facto wird fortwährend elektromagnetische Energie in den Weltraum ausgestrahlt (falls dieselbe nicht vielleicht von Spiegelwänden umgeben oder in sich zurückkehrend ist) also ist alles de facto irreversibel. ?

Bei Ableitung der elektrischen Gleichungen von Lorentz aus Hamilton-Princ. wird die Variation so ausgeführt, dass die ~~totale~~ Elektronengeschwindigkeit v als gegeben betrachtet wird. Ist das richtig?

Wenn ja:

In Wirklichkeit ist v ~~aber~~ auch variabel und mit den andern Gleichungen verknüpft.

Ebenso

Hydrostatischen Grundgleichungen werden durch Hamilton-Princip richtig erhalten wenn ρ constant vorausgesetzt wird.

Aber im Fall der Aerostatik ist ρ variabel und durch eine thermische Gleichung mit u v w verknüpft.

Also ~~ist~~ sind die aerostatischen Gleichungen eigentlich nicht aus d. ~~[illegible]~~ H. P. ableitbar sie ~~sind~~ betreffen nicht ein mechanisches sondern ein thermo-dynamisches System.

Tatsächlich braucht man zur vollständigen Bestimmung einer aerostatischen (im Falle der Potential oder Adiabasie) Bewegung i. der Kenntniss

a). der ursprünglichen Lagenverteilung der Luftpunkte
b). der " Geschwindigkeiten "
} im unendlichen Raum

damit ist ~~[illegible]~~ die Bewegung jedes (Luftteilchens) unendlich kleinen vollkommen bestimmt

Im allgemeinen Wärmeleitungsfall braucht man jedoch überdies noch die Kenntniss der

c). ursprünglichen Temperaturverteilung!

Andererseits wenn man die übrigen Wärmebewegung berücksichtigt so

$$\frac{d\varrho}{dt} = v$$

$$\varrho \frac{dv}{dt} = \nabla U - \nabla p + \mu \nabla^2 v$$

$$\operatorname{div}(\varrho v) = 0$$

ϱ ....

ist das doch rein mechanisch, wenn man die ursprüngliche Lage und Geschw. aller Moleküle kennt.

---

1). Wenn alle Geschwindigkeiten eines irrev. Vorgangs umgekehrt werden, so wird der Vorgang umgekehrt

also ist der umgekehrte auch möglich (Planck p. 53!)

(um jeden Werte herum!)

Doch wenn alle Geschwindigkeiten eines gewissen Gebietes betrachtet werden, so führten auch bei Umkehrung nur gewisse singuläre Spezialfälle zu Entropieabnahme

die grosse Mehrzahl (in gewissen Zuständen) zu Entropiezunahme.

2). Molekulare Unordnung für Strahlung würde Äquipartition ergeben

also muss es de facto für molek. Unordnung gewisse Grenzen geben

von einer gewissen Gebietskleinheit an müssen die Zustände geordnet sein

Hängt dies nicht damit zusammen, dass das Elektron ein endliches Volumen hat,

und sich als starrer Körper bewegt, also in diesem Gebiete ϱ geordnet ist.

Cohärenz

Falls diese Elektronengestalt erklärt wird, erstreckt sich m auf l, t,

was wird aus dem Wirkungsquantum?

Vielleicht ist dies schon in dem Begriff der Strahlungsentropie enthalten?

Poincaré J d Ph 5 p 369–403 (1906) Auseinandersetzungen über die kinetische Th. d. G.

Poincaré Thermodynamique (XIX + 458) Gauthier-Villars 1908 16 frs

2te Aufl.

1). Reine Thermodyn.

2). Anwendungen auf Dampfmaschinen, Dissoziation Gasgemische

Theorie d. hydroelektr. u. thermoelektr. Ketten

3). Monozyklische Systeme

Wertvolle Vorrede

Poincaré [illegible] Tome V, [illegible] 3 Aufl. [illegible]

[illegible] 1909 (1995) Mk 3.20

[illegible]

[illegible] Telegraphie [illegible]

Ritz Rech. crit. sur l'Électrodynamique générale Ann. chim. phys. 13 p 145 (1908)

Lorentz [illegible] correspondance [illegible], [illegible] R [illegible] retardierten Potentiale [illegible]

~~[illegible]~~ [illegible] w Polsce Wielka Encyklop. Powsz. Illustr. Tom XXI

Warszawa 1898 Dickstein [illegible]

Fizyka [illegible] ostatnio, [illegible]

nauka o [illegible] } podczas gdy [illegible] ostatnio [illegible] zupełnie [illegible]

Radziwiłłowie niewiadomo!

Decombe CR 155 p 1217 (1912) : Ionisation et discontinuité de l'énergie

Si on suppose [illegible] de petites discontinuités cela est équivalent à ionisation

---

Gouy Sur la théorie cinétique des gaz ionisés et le principe de Carnot

CR 155 p 683 (1912) p. 1060

C D Darrois À propos de la communication de M Gouy

CR 155 p. 1145 (1912)

[illegible]

[illegible] Carnot [illegible]

[illegible]

[illegible]

Duclaux La chaleur spécifique des corps à basse température CR 155 p 1015

[illegible] Polymérisation

Schwankungen um Gleichgew.zustand sind nur Spezialfall der molekularen Schwankungen, welche bei irgendwelchen, auch irreversiblen Prozessen auftreten müssen.

Nomenklatur: Nennen wir „irreversible" Prozesse solche, welche von einem Zustand ausgehen, der sich weiter vom ausgeglichenen Normalzustand entfernt, als das mittlere Schwankungsgebiet
„reversible" wenn weniger — denn Unterschied ist doch nur graduell

Solche Schwankungen können merklich werden, z.B. wenn Anzahl der Elementarereignisse gering ist

(Schmidlücken, Rutherford'sche Schwankungen)

Wärmeleitungsschwankungen in stark verdünnten Gasen?

Druckschwankungen würden einfach ein Maxwell'schen Ausgang bewirken

Vielleicht auch bei Existenz sekundärer Wirkungen z.B.

wenn ein (Primärstrom infolge autom. starker Widerstandschwankungen variiert (stärker)) könnte er bemerkbare sekundäre Ströme induzieren (welche durch Wärmewirkung nachweisbar sein sollten)

Andererseits wenn die Elementarereignisse, aus welchen die Schwankungen bestehen, nicht von einander unabhängig sind, sondern epidemisch, lawinenartig, auftreten:

z.B. Explosionen in Gasgemischen oder bei Explosionsstoffen.

Disruptive Entladung

Aufhebung der Unterkühlung (Kristallisationskerne)

Siedeverzug?

Katalytische Wirkung?

Experimentell untersuchen: Abhängigkeit d. Unterkühlungs (Explosions?) wahrscheinlichkeit von der beobachteten Stoff-Quantität

Schwankungen im Ionenstrom (ohne Radioact.)

Zustandscurven der p q Schaar

Falls es sich um molekulare Gebilde handelt, sind die gleichartigen Moleküle permutierbar (darauf beruht ja die ganze Entropie), also sind unter der Schaar der Zustandscurven je soviel gleichartige Teile als es Permutationen gibt.

Somit strickartiges ~~[illegible]~~ Gewebe, bestehend aus n! Strähnen

Aber jede Strähne aus Fasern, welche in gewissem Sinne unendlich „zerschlissen" sind:

denn für jede auch noch so nahe benachbarte p q Anfangswerte gibt es eine genügend grosse Zeit, „nach" (oder vor) welcher die entsprechenden Curven so auseinanderlaufen werden, dass sie nicht mehr continuierlich ineinander überführbar sind.

Notwendige und genügende Bedingungen für Äquipartitionstendenz: ?

Nach genügend langer Zeit muss jede Coordinate von allen Anfangswerten abhängen

Es darf keinen Anfangswert geben, welcher für den Wert irgend einer Coordinate fortwährend ohne Einfluss bleibt.

Von welchen allgemeinen Eigenschaften hängt die Geschwindigkeit des Äquipartitionsverlaufes ab?

Von dem Zeitraum, welcher nötig ist, um einem Anfangswert Einfluss einzuräumen auf den Momentanwert einer Coordinate?

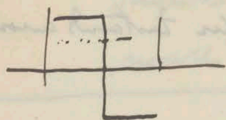
Mathematische ~~[illegible]~~ Untersuchung des Galton Instrumentes (sowie Diffusion Smol.)

Diffusion zweier ganz gleichartiger Gase

Gefäss von 2 cm³ | O_2 | N_2 | anfangs mit O_2, N_2 angefüllt (l)

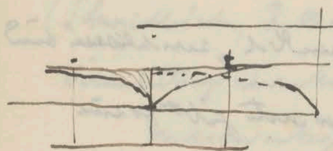
Wie lange dauert es, bis durch Diffusion der Zustand erreicht wird, welcher der mittleren Abweichung entspricht?

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c$$

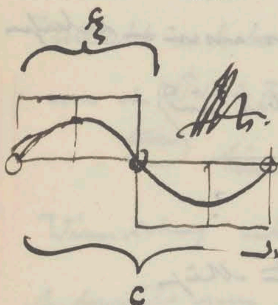


$$c_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{l-x}{2\sqrt{Dt}}}$$



$$- \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0$$

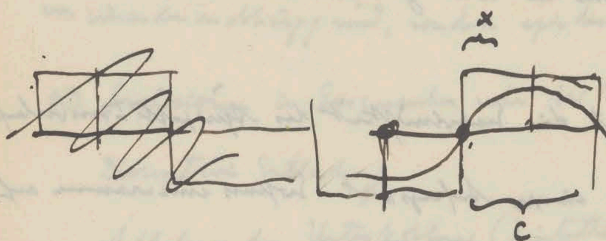


Riemann Weber p. 112

$$c_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{c} \sum_1 e^{-D\left(\frac{n\pi}{c}\right)^2 t} \sin\frac{n\pi x}{c} \int^{\frac{c}{2}} \sin\frac{n\pi}{c}\xi \, d\xi$$

$$- \frac{c}{n\pi} \cos\frac{n\pi}{c}\xi \Big|_0^{\frac{c}{2}}$$

$$\frac{c}{n\pi}\left(1 - \cos\frac{n\pi}{2}\right)$$



$n = 0$	0
1	1
2	−2
3	

$$c_2 = \frac{1}{2} + \sum_{n=1} e^{-D\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t} \sin\frac{n\pi x}{l} \int_0^l \sin\frac{n\pi\alpha}{l}\,d\alpha$$

$$-\frac{l}{n\pi}\left[\cos n\pi - 1\right]$$

$$\frac{l}{n\pi}\, 2\sin^2\frac{n\pi}{2}$$

$$c_2 = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\left[e^{-\frac{D\pi^2 t}{l^2}} \sin\frac{\pi x}{l} + \frac{e^{-D\left(\frac{3\pi}{l}\right)^2 t}}{3} \sin\frac{3\pi x}{l} + \frac{e^{-D\left(\frac{5\pi}{l}\right)^2 t}}{5} \sin\frac{5\pi x}{l} - - \right]$$

$$\left.\begin{matrix} x=0 \\ x=l \end{matrix}\right\} \quad c_2 = \frac{1}{2}$$

$$t=0 \qquad c_2 = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\left[\sin\frac{\pi x}{l} + \frac{1}{3}\sin\frac{3\pi x}{l} + \frac{1}{5}\sin\frac{5\pi x}{l} + \cdots\right]$$

$$\frac{1}{1-x^2} = 1 + x^2 + x^4 + x^6 + \cdots$$

$$\int \frac{x}{1-x^2}\,dx = \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{6} + \cdots$$

$$= \log(1-x^2)$$

$$= \log\left(1 - e^{\frac{2i\pi x}{l}}\right)$$

$$x = e^{\frac{i\pi x}{l}} = \left(\cos\frac{\pi x}{l} + i\sin\frac{\pi x}{l}\right)$$

$$\frac{\pi}{2} = \frac{x}{2} + \sin x + \frac{\sin 2x}{2} + \frac{\sin 3x}{3} +$$

$$0 = -\frac{x}{2} + \sin x - \frac{\sin 2x}{2} + \frac{\sin 3x}{3} - \cdots$$

$$\frac{\pi}{4} = \sin x + \frac{\sin 3x}{3} + \frac{\sin 5x}{5} + \cdots$$

Nach langer Zeit:

$$c = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} e^{-\frac{D\pi^2 t}{l^2}} \sin\frac{\pi x}{l}$$



Gesamtüberschuss über den Mittelwert in einem Halbraume

$$\Delta p = \frac{2q}{\pi} \int e^{-\frac{D\pi^2 t}{l^2}} \int_0^{\frac{l}{2}} \sin\frac{\pi x}{l}\, dx = \frac{2lq}{\pi^2} e^{-\frac{D\pi^2 t}{l^2}}$$

n = Molekülzahl pro Vol Einh.

$$\text{Molekülüberschuss} = \frac{2\,\text{vol.}\, n}{\pi^2} e^{-\frac{D\pi^2 t}{l^2}}$$

Dagegen ist die mittlere Schwankung der Molekülzahl:

$$n\bar{\delta}\,.\,\text{vol} = \sqrt{n.\text{vol}}$$

Also wenn dies gleich gesetzt wird:

$$e^{-\frac{D\pi^2 t}{l^2}} = \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\sqrt{n.\text{vol}}}$$

$$t = \frac{l^2}{\pi^2 D} \lg\left(\frac{2\sqrt{n.\text{vol}}}{\pi^2}\right) = \frac{l^2}{\pi^2 D}\left\{\lg 2 - 2\lg\pi + \frac{1}{2}\lg(n\,\text{vol})\right\}$$

z.B. vol = 1 cm^3

$n = 3.10^{19}$

$$t = \frac{1}{\pi^2 D}\left\{0{\cdot}3 - 2.0{\cdot}497 + \frac{1}{2}.19{\cdot}47\right\}.2{\cdot}30$$

<u>Grössenordnung 20 sek.</u>

Wahrscheinlichkeit einer ~~Verdichtung~~ Dichtedifferenz $> \delta$

Anfangsdichtedifferenz

~~$\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\int_\delta^\infty e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} d\delta$~~

Diffusionszeit $t = f(\delta_0)$

$\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} d\delta$ = relativer Zeitraum $\delta \ldots \delta + d\delta$

Also ist Zeitraum, während welcher sich ein System innerhalb der Dichte $\delta \ldots \delta + d\delta$ befindet, $\left\{ dt = f(\delta_0, \delta) d\delta \right.$

abhängig vom Anfangszustand und von δ

Wahrscheinlichkeit eines Anfangszustands $\delta_0 \ldots \delta_0 + d\delta_0$ $\quad W(\delta_0) d\delta_0$

$$W(\delta) d\delta = \frac{1}{T}\int_\delta W(\delta_0) d\delta_0 \, dt$$

Verdichtung δ, ... weiterer Prozess hängt ab von Verteilung der Coordinaten wie auch Geschwindigkeiten

bei gegebenen Coordinaten xyz ist die grosse Überzahl der Prozesse so dass δ abnimmt falls δ anfänglich $\gg \bar{\delta}$ war

dagegen so dass δ zunimmt falls δ anfänglich $\ll \bar{\delta}$ war

und nur bei ganz speziellen Verteilungen $\xi \eta \zeta$ wird δ zunehmen

Ebenso ist die Sache bei andern Entropieprozessen

Wahrscheinl. einer ± Dichtedifferenz > 1 % =

$$W_1 = 2\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} \int_{\delta=\frac{1}{100}}^{\delta=\infty} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} d\delta$$

Wahrsch. einer Dichtediff > $\bar{\delta}$

$$W_0 = 2\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} \int_{\bar{\delta}}^{\infty} e^{-\nu\frac{\delta^2}{2}} d\delta$$

$\nu\frac{\delta^2}{2} = x^2$

$\delta\sqrt{\frac{\nu}{2}} = x$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{1}{2}}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

$\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\nu}$

also sind auch Zeiten wo Dichtediff > 1 % : Zeit wo Dichtediff. > $\bar{\delta}$

$\tau_1 : \tau_0 = W_1 : W_0$

Aber Zeit wo Dichtediff > $\bar{\delta}$ ist absolut berechnet, somit haben wir auch

(ausgezeichnet der Diffusionstheorie)

τ_1 absolut berechnet und mit Wkt.

nicht richtig! nur für solche Zustände welche von vollständiger Entmischung ausgegangen sind

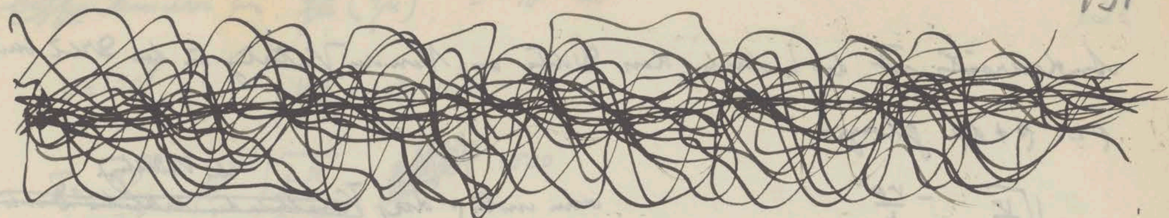
---

Bei vollständig gesonderten Anfangszustand ist die Verteilung in der ersten Zeit

$$c_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta$$

also $\frac{\partial c_2}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \Big|_{x=0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}$

also durchströmende Menge = ~~$\frac{D}{2\sqrt{\pi Dt}}$~~ $2\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$

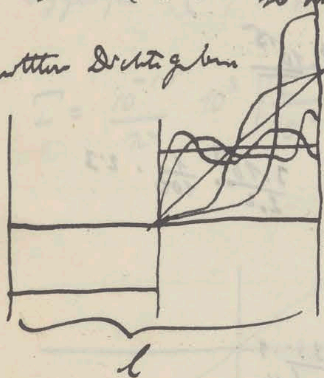


wenn alle Coordinaten und Momente präcisirt sind ist es ebenso wahrsch. dass H steigt als wie fällt

aber wenn nicht alle, dann

Wahrsch. dass Dichteverteilung $\delta = f(x)$ stattfindet:

~~$W = \left(\sqrt{\frac{v}{2\pi}}\right)^n$~~ Falls ausgeglichene Dichte = constans als Nebenbedingung dazukommt, so dass nur solche Verteilungen verglichen werden, welche dieselbe mittlere Dichte geben



Jede Verteilung multipl. mit ihrer Wahrsch.

Berechnet wird für jede Verteilung die pro Zeiteinheit von rechts nach links ~~[illegible]~~ überströmende Quantität (nach Diffusionstheorie) und hieraus die mittlere dichte Zeitdauer während welcher die Systeme sich innerhalb der Dichte δ .. $\delta + d\delta$ befinden.

~~[illegible]~~ Vorher sehen wir dass im Allg. nach langer Zeit bei fast beliebigem ursprüngl. Anfangszustand eine Sinusoide resultirt

$c = c_0 \sin \frac{\pi x}{l}$ also ist dann die mittlere Dichte

$$\frac{c_0}{l}\int_0^{\frac{l}{2}} \sin \frac{\pi x}{l}\, dx = \frac{c_0}{\pi} = \rho$$

und die übergehende Quantität $D \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_0 = c_0 \frac{\pi}{l} D = D\rho\left(\frac{\pi}{l}\right)^2$ $\quad c_0 \frac{\pi}{l} D\, dt = \frac{\Delta c_0 l}{2}$

Somit Zeitdauer, während welcher Dichte von ρ auf $\rho - d\rho$ abnimmt

$dt\, D\rho\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 = l\, d\rho \qquad dt = \frac{l^2}{\pi^2}\frac{d\rho}{\rho}\frac{1}{D}$ } Form dieser Gleichung schon aus Dimensionsbetrachtung ableitbar!?

Andererseits ist die Wahrsch., dass Dichte an Nennden Verteilung in den Draht beim

$\rho \ldots \rho + d\rho$ gelange:

$$\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu\rho^2}{2}}\, d\rho$$

wenn unter ρ das ~~Verhältnis der ... Dichte~~ die Verteilung

gegenüber ~~...~~ $\frac{1}{2}$ verstanden wird

$$= \frac{dt}{T}$$

Also ist mittlere Länge der Zeit wo wieder der Zustand ...

$$T = \frac{l^2}{\pi^2}\,\frac{1}{D\rho}\,\sqrt{\frac{2\pi}{\nu}}\; e^{\frac{\nu\rho^2}{2}}$$

z.B. $l = 1$ $\quad \nu = 3.10^{19}$ $\quad \rho = \frac{1}{100}$ $\quad D = 0.1$

$$T = \frac{10^4}{D.\pi^2}\sqrt{\frac{2\pi}{3.10^{19}}}\; e^{\frac{3}{2}.10^{15}} = 4.5.\,10^{-8}.\, e^{\frac{3}{2}.10^{15}}$$

$\frac{3.10^{19}}{2.2} \cdot \frac{1}{100} \cdot 2.3$

~~$\log T$~~ 0.47712
0.30103
0.176 $\quad -8 \quad = -7.824$ ~~2.3~~

$= -7.8 + \frac{3}{2}.10^{15}$ ~~$10\!/\!4.2$ 22.5. 0.434 / 1406.4 ... 976 ... $\log T$ = ...~~

~~T = Zahl mit~~ $\quad T$ = ~~100 ...~~ ?

$^e\log T = -18 + \frac{3}{2}.10^{15}$!

$^{10}\log T = 0.65.10^{15}$ $\quad T_2$ Zahl mit 10^{14} Stellen! = ~~...~~

~~Dgg~~ Dasselbe für ~~1~~ $(1\mu)^3 = 10^{-12}\ cm^3$

$v = 2.10^7$

$\frac{v\rho^2}{2} = \frac{3}{2}.10^3$

$T = \frac{10^{-8}}{\pi^2}\ 10^3 \sqrt{\frac{2.\pi}{3.10^7}}\ e^{1500}$

$= 4.5.\ 10^{-10}\ e^{1500}$ $\lg T = -10.18 + 1500.\ 0.434$

$\frac{217}{650}$

$= 640$

$T = 10^{640}$!

Dgg. für $(0.1\mu)^3$ 10^{-5}

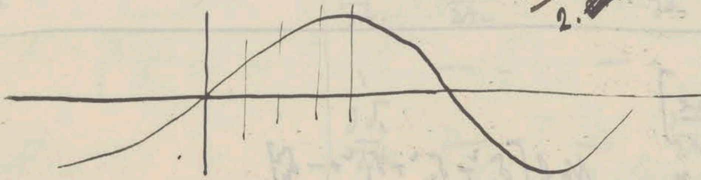
$T = \frac{10^{-10}}{\pi^2}\ 10^3 \sqrt{\frac{2}{10^{10}}}\ e^{1.5} = 10^{-12}$! sek.

$e^{\frac{3}{4}.10^3.\frac{1}{125}}$

$= e^{6}$ " $6.\lg e$ $\frac{0.434}{2.6}$

$\frac{10^{-8}}{2.\pi.\sqrt{2}}.\frac{1}{\pi^2}.40$

$\rho - \rho_0 = f(x) = \sum A_k \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} \frac{k\pi x}{l}$



$v = \frac{\rho_0}{\mu}$

μ = absolutes Molekulargewicht

Arbeit bei Ausdehnung auf diese normale Dichte ρ_0

$p = \frac{R\vartheta_0}{v}$

$$\frac{1}{R\vartheta_0} \sum \frac{v}{2} \int_{v_0}^{v} (p - p_0)\, dv = \frac{\varrho}{\mu . R\vartheta_0} \int_0^l \rho\, dx \int_{v_0}^{v} (p - p_0)\, dv$$

$$-\frac{(v-v_0)^2}{2} \frac{R\vartheta_0}{v^2}$$

$$= \frac{\varrho}{\mu} \int_0^l \frac{\rho}{2}\left(\frac{v - v_0}{v_0}\right)^2 dx + \frac{\varrho}{2\mu} \int_0^l \rho \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)^2 dx$$

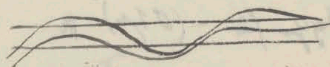
Arbeit $\neq \frac{\varrho\rho_0}{2\mu}\int_0^l \left[A_k \sin\frac{k\pi x}{l} + B_k \cos\frac{k\pi x}{l}\right]^2 dx = \frac{\varrho\rho_0 l}{4\mu}\sum\left[A_k^2 + B_k^2\right]$

$$\rho = \rho_0\left[1 + A_k \sin\frac{k\pi x}{l} + B_k \cos\frac{k\pi x}{l}\right]$$

$$\int_{-l}^{+l}\rho\,dx = 2l\rho_0 \qquad \frac{2\rho_0 l}{\pi}\sum(-1)^k\frac{B_k}{k} = 0$$

Bequemste Annahme: alle $B = 0$

$$d\rho = \rho_0\sum\sin\frac{k\pi x}{l}\,dA_k$$



Wahrscheinlichkeit eines: ~~$A_k \ldots A_k + dA_k$~~ : $\rho \ldots \rho + d\rho$

$$W\ldots = a\rho_0\, e^{-\frac{\varrho\rho_0 l}{4\mu}\sum A_k^2}\sum\sin\frac{k\pi x}{l}\,dA_k$$

$$\rho = \rho_0\left[1 + \sum A_k \sin\frac{k\pi x}{l}\right]$$

$$dW = \left[\frac{Nq\,l}{2\pi n}\right]^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{Nq\,l}{2n}\left[\delta_1^2+\delta_2^2+\delta_3^2+\ldots\delta_n^2\right]}\, d\delta_1\, d\delta_2\, d\delta_3 \ldots d\delta_n$$

$$d\delta_1 + d\delta_2 + \ldots d\delta_n = n\,d\delta \qquad \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \ldots \delta_n = n\delta$$

$$\delta_1 = A_1\sin\frac{\pi x_1}{l} + A_2\sin\frac{2\pi x_1}{l} + A_3\sin\frac{3\pi x_1}{l} + \ldots + A_n\sin\frac{n\pi x_1}{l}$$

$$\delta_2 = A_1\sin\frac{\pi x_2}{l} + A_2\sin\frac{2\pi x_2}{l} + \ldots + A_n\sin\frac{n\pi x_2}{l}$$

$$\delta_n = A_1\sin\frac{\pi x_n}{l} + A_2\sin\frac{2\pi x_n}{l} + \ldots + A_n\sin\frac{n\pi x_3}{l}$$

$\sin_k\frac{\pi x_1}{l}$

$\sin\frac{k\pi x_2}{l}$

$$\begin{pmatrix} \delta_1 & \cdots & \delta_n \\ A_1 & & A_n \end{pmatrix}$$

Wenn ~~#~~ $u = \sum A_k \sin \frac{k\pi x}{l}$

so ist die durch den Punkt $x = 0$ überströmende Menge:

$$\bar{M} = D \cdot \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_0 dt = \frac{D\pi}{l} \sum_1^\infty k A_k \, dt$$

Also ist zu bilden: $\dfrac{\int dW \sum k A_k}{\int dW}$

$$A_m = \sum \delta_m \sin \frac{\pi x m}{l}$$

$$\frac{\partial(\delta_1\, \delta_2 \ldots \delta_n)}{\partial(A_1\, A_2 \ldots A_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \delta_1}{\partial A_1} & \frac{\partial \delta_1}{\partial A_2} & \cdots & \frac{\partial \delta_1}{\partial A_n} \\ \frac{\partial \delta_2}{\partial A_1} & \frac{\partial \delta_2}{\partial A_2} & - & \frac{\partial \delta_2}{\partial A_n} \\ \vdots & -- & & -- \\ \frac{\partial \delta_n}{\partial A_1} & - & - & \frac{\partial \delta_n}{\partial A_n} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \frac{\pi x_1}{l} & \sin \frac{2\pi x_1}{l} & - & \sin \frac{n\pi x_1}{l} \\ \sin \frac{\pi x_2}{l} & \sin \frac{2\pi x_2}{l} & \cdots & \sin \frac{n\pi x_2}{l} \\ - & - & - & - \\ \sin \frac{\pi x_n}{l} & \sin \frac{2\pi x_n}{l} & - & \sin \frac{n\pi x_n}{l} \end{vmatrix}$$

~~$\left(\sin \frac{\pi x}{l}\right)^2$~~ $+ \sin \frac{2\pi x_1}{l} \sin$

$$= \frac{1}{\frac{\partial(A_1\, A_2 \ldots A_n)}{\partial(\delta_1\, \delta_2 \ldots \delta_n)}}$$

$$\sin \frac{\pi x_1}{l} \sin \frac{k\pi x_1}{l} + \sin \frac{\pi x_2}{l} \sin \frac{k\pi x_2}{l} + \cdots \sin \frac{\pi x_n}{l} \sin \frac{k\pi x_n}{l} = \cos(k+1)\frac{\pi x_1}{l} - \cos(k-1)\frac{\pi x_1}{l}$$

$$+ \cos(k+1)\frac{\pi x_2}{l} - \cos(k-1)\frac{\pi x_2}{l}$$

$$+ \cdot \;--\qquad = 0\ ?$$

$$\sin^2\frac{k\pi x_1}{l} + \sin^2\frac{k\pi x_2}{l} + \cdots \qquad \sin^2\frac{k\pi x_1}{l} = \frac{1}{2}\Big\{ 1 - \cos\frac{2k\pi x_1}{l} + 1 - \cos\frac{2k\pi x_2}{l} + \cdots \Big\} = \frac{n}{2}$$

$$A_k = \frac{2}{n}\sum \delta_i \sin\frac{k\pi x_i}{l}$$

$$dA_1\, dA_2 \cdots dA_n = d\delta_1 \cdots d\delta_n \cdot \begin{vmatrix} \sin\frac{\pi x_1}{l} & \sin\frac{\pi x_2}{l} & \cdots & \sin\frac{\pi x_n}{l} \\ \sin\frac{2\pi x_1}{l} & \cdots & & \sin\frac{2\pi x_n}{l} \\ \vdots & & & \\ \sin\frac{n\pi x_1}{l} & \cdots & & \sin\frac{n\pi x_n}{l} \end{vmatrix} \cdot \left(\frac{2}{n}\right)^n$$

(the determinant $= \Delta$)

$$d\delta_1\, d\delta_2 \cdots d\delta_n = \Delta\, dA_1 \cdots dA_n$$

$$= \Delta^2 \left(\frac{2}{n}\right)^n d\delta_1 \cdots d\delta_n$$

$$\Delta^2 \left(\frac{2}{n}\right)^n = 1 \qquad \Delta^{-1} = \left(\frac{2}{n}\right)^{\frac{n}{2}}$$

$$\frac{l}{n}\left[\delta_1^2 + \delta_2^2 + \cdots \delta_n^2\right] = \int_0^l \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\right)^2 dx$$

$$dW = \left[\frac{Nq}{4\pi}\right]^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{Nq}{2}\int_0^l \left(\frac{\rho-\rho_0}{\rho_0}\right)^2 dx} \cdot dA_1\, dA_2 \cdots dA_n$$

$$\int_0^l \left(\frac{\rho-\rho_0}{\rho_0}\right)^2 dx = A_1^2 \int_0^l \sin^2\frac{\pi x}{l}\, dx + A_2^2 \int \sin^2\frac{2\pi x}{l}\, dx + \cdots$$

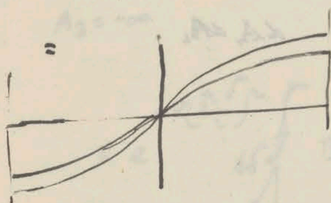
$$= \frac{l}{2}\left[A_1^2 + A_2^2 + \cdots A_n^2\right]$$

Wtedy byłoby (o ile się pozbawimy równania (α)):

$$\overline{\Sigma k A_k} = \frac{\int dW\, \Sigma k A_k}{\int dW} = \frac{\iiint \left[\sum_{k=1}^{\infty} k A_k\right] e^{-\frac{Nql}{4}\Sigma A_k^2}\, dA_1\, dA_2 \dots}{\iiint e^{-\frac{Nql}{4}\Sigma A_k^2}\, dA_1\, dA_2 \dots}$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} A_1 e^{-\nu A_1^2}\, dA_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\nu A_1^2}\, dA_1} + 2\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} A_2 e^{-\nu A_2^2}\, dA_2}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\nu A_2^2}\, dA_2} + \dots$$

$$=$$



$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = A_1 \sin\frac{\pi x}{l}.$$

$$\rho = \rho_0\left[1 + A_1 \sin\frac{\pi x}{l}\right]$$

$$\overline{\rho} = \rho_0\left[1 + \frac{2A_1}{\pi}\right] = \frac{2}{l}\int_0^{\frac{l}{2}} \rho\, dx \quad \Big\| \quad \overline{\delta}_1 = \frac{2A_1}{\pi}$$

$$dW = \sqrt{\frac{Nql}{2 \cdot 2\pi}}\; e^{-\frac{Nql}{4}\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \overline{\delta}_1^2}\, d\overline{\delta}_1$$

$$M = \frac{D\pi}{l}\cdot A_1\, dt = D\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \overline{\delta}_1\, dt$$

$$\delta = A_1 \sin\frac{\pi x}{l} + A_2 \sin\frac{2\pi x}{l}$$

$$\overline{\delta}_1 = \frac{4}{l}\int_0^{\frac{l}{4}} \delta\, dx \qquad \overline{\delta}_2 = \frac{4}{l}\int_{\frac{l}{4}}^{\frac{l}{2}} \delta\, dx$$

$$\overline{\delta}_1 = \frac{4}{\pi}\left[A_1\left(\cos\frac{\pi}{4} - 1\right) + \frac{A_2}{2}\left(\cos\frac{\pi}{2} - 1\right)\right]$$

$$\overline{\delta}_2 = \frac{4}{\pi}\left[A_1\left(\cos\frac{\pi}{2} - \cos\frac{\pi}{4}\right) + \frac{A_2}{2}\left(\cos\pi - \cos\frac{\pi}{2}\right)\right]$$

$$\delta_1 + \delta_2 + \cdots \delta_{n-1} + \delta_n = n\delta \qquad \begin{aligned} \delta_1 &= \delta_1 \\ &\cdots \\ \delta_n &= n\delta - \delta_1 - \cdots - \delta_{n-1} \end{aligned}$$

$$\int d\delta_1 \cdots d\delta_n = \int d\delta_1 \cdots d\delta_{n-1}\, d\delta \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ -1 & -1 & -1 & \cdots -1 & n \end{vmatrix}$$

$$= n \int d\delta_1 \cdots d\delta_{n-1}\, d\delta$$

Biorę dla uproszczenia :

$$dW = \frac{Ng}{4\pi} e^{-\frac{Ngl}{4}(A_1^2 + A_2^2)} d\delta_1\, d\delta_2 = \frac{Ng}{4\pi} e^{--} dA_1\, dA_2$$

$$M = \frac{D\pi}{l} dt\, (A_1 + 2A_2) \qquad A_1 = \pi\delta$$

$$\int_{A_2=-\infty}^{+\infty} (A_1 + 2A_2)\, e^{-\nu(A_1^2 + A_2^2)}\, d\delta\, dA_2$$

$$= d\delta \int_{-\infty}^{+\infty} (\pi\delta + 2A_2)\, e^{-\nu(\pi^2\delta^2 + A_2^2)}\, dA_2$$

$$= d\delta\ e^{-\nu\pi^2\delta^2} \left[\pi\delta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\nu A_2^2} dA_2 + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} A_2 e^{-\nu A_2^2} dA_2 \right]$$

[illegible]

$$\frac{\rho-\rho_0}{\rho_0} = \int_0^{\frac{l}{2}} \left[A_1 \sin\frac{\pi x}{l} + A_3 \sin\frac{3\pi x}{l}\right] dx \, \frac{2}{l}$$

$$A_1 + \frac{A_3}{3} = \frac{\pi\delta}{2}$$

$$\delta = \frac{2}{l}\left[A_1 \frac{l}{\pi} + A_3 \frac{l}{3\pi}\right] = \frac{2}{\pi}\left[A_1 + \frac{A_3}{3}\right]$$

$$\int (A_1 + 3A_3)\, e^{-\nu(A_1^2 + A_3^2)}\, dA_1\, dA_3$$

$$A_1 = \frac{\pi\delta}{2} - \frac{A_3}{3}$$

$$= \int_{A_3=-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\pi\delta}{2} - \frac{A_3}{3} + 3A_3\right] e^{-\nu\left[\left(\frac{\pi\delta}{2} - \frac{A_3}{3}\right)^2 + A_3^2\right]}\, d\delta\, dA_3$$

$$= e^{-\nu\left(\frac{\pi\delta}{2}\right)^2} d\delta \left\{ \frac{\pi\delta}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\nu\left[\frac{\pi\delta A_3}{3} - \frac{10}{9}A_3^2\right]} dA_3 + \int_{-\infty}^{+\infty} \left(3 - \frac{1}{3}\right) A_3\, e^{\nu\left[\frac{\pi\delta A_3}{3} - \frac{10}{9}A_3^2\right]} dA_3 \right\}$$

[illegible]:

$$dW = \frac{Nq}{4\pi}\, e^{-\frac{Nq}{4}l\left(A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + \dots \dots A_n^2\right)}\, d\delta_1\, d\delta_2 \dots d\delta_n$$

$$= \frac{Nq}{4\pi}\, e^{- - - - -}\, dA_1\, dA_2 - - - dA_n$$

$$A_1 + \frac{A_3}{3} + \frac{A_5}{5} + \text{———} \frac{A_n}{n} = \frac{\pi\delta}{2}$$

$$\overline{M} = \frac{Nq}{4\pi}\int \left[A_1 + 2A_2 + 3A_3 + 4A_4 + \text{——} nA_n\right] e^{-\nu\left(A_1^2 + A_2^2 + \dots A_n^2\right)}\, dA_2\, dA_3 \dots dA_n\, d\delta$$

$$\int \left[A_1 + 3A_3 + 5A_5 + \cdots \quad nA_n\right] e^{-\nu(A_1^2 + A_3^2 + A_5^2 + \cdots A_n^2)} \, dA_1 \, dA_3 \ldots dA_n$$

$$A_1 = \frac{\pi\delta}{2} - \frac{A_3}{3} - \frac{A_5}{5} - \ldots \frac{A_n}{n}$$

$$\int \left[\frac{\pi\delta}{2} + (3 - \tfrac{1}{3})A_3 + (5 - \tfrac{1}{5})A_5 + \cdots \quad (n - \tfrac{1}{n})A_n\right] e^{-\nu\left\{\left[\frac{\pi\delta}{2} - \frac{A_3}{3} - \frac{A_5}{5} \cdots \frac{A_n}{n}\right]^2 + A_3^2 + A_5^2 \cdots A_n^2\right\}} \, d\delta \, dA_2 \cdots dA_n$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2 - \beta x} \, dx = e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int x \, e^{-\alpha x^2 - \beta x} \, dx = -\frac{\beta}{2\alpha} \, e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int x \, e^{-\alpha x^2 + \beta x} \, dx = \frac{\beta}{2\alpha} \, e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int e^{-\nu\{\quad\}} \, dA_n = e^{-\nu\left(\frac{\pi\delta}{2}\right)^2} \, e^{+\nu \frac{\left[\frac{A_3}{3} + \frac{A_5}{5} + \cdots \frac{A_{n-2}}{n-2}\right]^2}{4(1 + \frac{1}{n^2})}} \sqrt{\frac{\pi}{1 + \frac{1}{n^2}}} \, e^{-\nu\left[A_3^2 + A_5^2 + \cdots A_{n-2}^2\right]} \qquad -\frac{\pi\delta}{2}(\cdots)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{1 + \frac{1}{n^2}}} \, e^{-\nu\left\{\left(\frac{\pi\delta}{2}\right)^2\right.}$$

$$\int x \, e^{-\alpha x^2 + \beta x} \, dx = e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \int x \, e^{-\left(\sqrt{\alpha}\, x - \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}}\right)^2} dx = \frac{e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}}{\alpha} \int \xi \, e^{-\left(\xi - \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}}\right)^2} d\xi$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\xi + \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}}\right) e^{-\xi^2} \, d\xi$$

$$= \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}} \sqrt{\pi} \, \frac{e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}}{\alpha}$$

~~$e^{-\nu\left[\left(\frac{\pi\delta}{2}\right)^2 - \pi\delta\left(\frac{A_3}{3}+\frac{A_5}{5}+\cdots\frac{A_n}{n}\right)\right]}$~~

$$\int e^{-\nu\left\{\left(\frac{\pi\delta}{2}-\frac{A_3}{3}+\frac{A_5}{5}-\frac{A_{n-2}}{n-2}\right)^2-\frac{2A_n}{n}\left(\frac{\pi\delta}{2}-\frac{A_3}{3}-\cdots-\frac{A_{n-2}}{n-2}\right)+\frac{A_n^2}{n^2}+A_3^2+A_5^2+\cdots A_{n-2}^2+A_n^2\right\}}$$

$$e^{-\nu\left\{\left(\frac{\pi\delta}{2}-\frac{A_3}{3}-\frac{A_5}{5}-\frac{A_{n-2}}{n-2}\right)^2+A_3^2+A_5^2+\cdots A_{n-2}^2-\frac{4}{n^2}\frac{\left(\frac{\pi\delta}{2}-\frac{A_3}{3}-\cdots\frac{A_{n-2}}{n-2}\right)^2}{4\left(1+\frac{1}{n^2}\right)}\right\}}\sqrt{\frac{\pi}{1+\frac{1}{n^2}}}$$

$$\left(1-\frac{1}{n^2+1}\right)=\frac{n^2}{n^2+1}$$

$$=\sqrt{\frac{\pi}{1+\frac{1}{n^2}}}\;e^{-\nu\left\{\left(\frac{\pi\delta}{2}-\frac{A_3}{3}-\frac{A_5}{5}\cdots-\frac{A_{n-2}}{n-2}\right)^2\frac{n^2}{n^2+1}+A_3^2+A_5^2+\cdots+A_{n-2}^2\right\}}$$

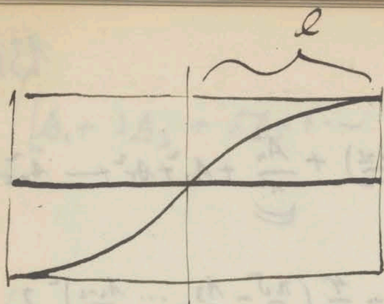
$$=\sqrt{\frac{\pi}{1+\frac{1}{n^2}}}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{1+\frac{n^2}{(n^2+1)(n-2)^2}}}\;e^{-\nu\left\{\left(\frac{\pi\delta}{2}-\frac{A_3}{3}\cdots-\frac{A_{n-4}}{n-4}\right)^2\left[\frac{n^2}{n^2+1}-\frac{1}{(n-2)^2}\frac{1}{1+\frac{n^2}{(n^2+1)(n-2)^2}}\right]+A_3^2+A_5^2\cdots A_{n-4}^2\right\}}$$

$$\frac{n^2}{n^2+1}-\frac{1}{(n-2)^2+\frac{n^2}{n^2+1}}=\frac{1}{n^2+1}\left[n^2-\frac{1}{n^2+(n-2)^2(n^2+1)}\right]$$

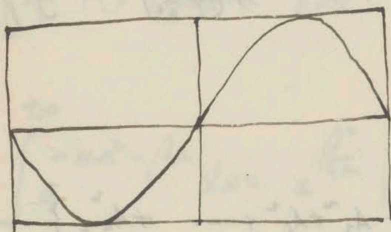
~~$\int e^{-\nu\left[\left(x-\frac{A_n}{n}\right)^2+A_n^2\right]}$~~ $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\nu\left[\left(y-\frac{x}{n}\right)^2+x^2\right]}dx=$ $\qquad -1+\frac{1}{n^2+1}$

$$\int e^{-\nu y^2+\frac{2\nu y x}{n}-\nu x^2\left(1+\frac{1}{n^2}\right)}dx=e^{-\nu y^2+\frac{4\nu y^2}{4n^2\left(1+\frac{1}{n^2}\right)}}\sqrt{\frac{\pi}{1+\frac{1}{n^2}}}=\sqrt{\frac{\pi n^2}{n^2+1}}\;e^{-\nu y^2\frac{n^2}{n^2+1}}$$

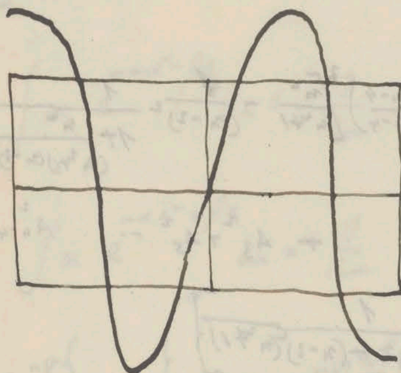
$$\int x\,e\cdots\,dx=\frac{2\nu y}{2n\,\nu\left(1+\frac{1}{n^2}\right)}=\frac{y\,n}{n^2+1}.$$



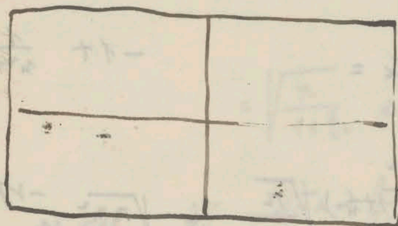
$$\frac{1}{l}\int_0^l A_1 \sin \frac{\pi x}{2l} dx = \frac{2}{\pi} A_1$$



$$\frac{1}{l}\int_0^l A_2 \sin \frac{\pi x}{l} dx = \frac{2}{\pi} A_2$$



$$\frac{1}{l}\int_0^l A_3 \sin \frac{3x\pi}{2l} dx = \frac{2}{3\pi} A_3$$



$$\frac{1}{l}\int_0^l A_4 \sin \frac{4\pi x}{2l} dx = 0$$

$$\frac{1}{l}\int_0^l A_n \sin \frac{n\pi x}{2l} dx = -\frac{2A_n}{n\pi}\left(\cos \frac{n\pi}{2} - 1\right)$$

Natomiast bezwzględna podstawa (która także nie jest uwzględniana dla prawdop. gdzie I są jednakowo prawdop.)

$$= \frac{n}{l}\int_0^{\frac{l}{n}} A_n \cos\frac{n\pi x}{2l}\,dx = \frac{2}{\pi}A_n$$

więc równie $W(A_1) : W(A_2) = e^{-A_1^2\nu} : e^{-A_2^2\nu}$

dla jednakowego δ $\qquad A_n = n A_1$

$$W_{A_1} : W_{A_n} = e^{-\nu A_1^2} : e^{-\nu A_n^2 \cdot n^2}$$

$$\int A_1 e^{-\nu A_1^2} dA_1 + \int 2A_2 e^{-4\nu A_2^2} + 3A_3 \qquad + \int \underbrace{k A_k e^{-k^2 \nu A_k^2} dA_k}$$

Albo lepiej: uwzględniony kwadrat:

$$\frac{1}{l}\int_0^l A_n^2 \sin^2\frac{n\pi x}{2l}\,dx = \frac{A_n^2}{l}\cdot\frac{2l}{n\pi}\underbrace{\int_0^{\frac{n\pi}{2}} \sin\varphi\, d\varphi}_{\frac{n\pi}{4}} = \frac{A_n^2}{2}$$ więc wszystkie A_n jednakowo prawdop.

$$\frac{2}{\pi}\left(A_1 + \frac{A_n}{n}\right) = \delta$$

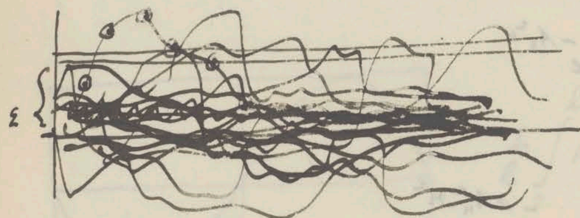
$$A_1 = \frac{\pi}{2}\delta - \frac{A_n}{n}$$

$$\frac{\pi}{2}\int e^{-\nu(A_1^2 + A_n^2)} dA_n\, d\delta \cdot (A_1 + n A_n) = \frac{\pi}{2}\int\left[\frac{\pi\delta}{2} + \left(n - \frac{1}{n}\right)A_n\right] e^{-\nu\left[\left(\frac{\pi\delta}{2} - \frac{A_n}{n}\right)^2 + A_n^2\right]} dA_n\, d\delta$$

$$= \frac{\pi}{2}\left\{\frac{\pi\delta}{2} + \left(n - \frac{1}{n}\right)\frac{n}{n^2+1}\,\frac{\pi\delta}{2}\right\}\sqrt{\frac{\pi n^2}{n^2+1}}\; e^{-\nu\left(\frac{\pi\delta}{2}\right)^2\frac{n^2}{n^2+1}}\, d\delta \qquad 1 + \frac{n^2-1}{n^2+1} = \frac{2n^2}{n^2+1}$$

$$= \frac{\pi}{2}\cdot\frac{\pi\delta}{2}\cdot\frac{2n^2}{n^2+1}\sqrt{\frac{\pi n^2}{n^2+1}}\; e^{-\nu\left(\frac{\pi\delta}{2}\right)^2\frac{n^2}{n^2+1}}\, d\delta$$ || zamiast $\frac{\pi}{2}\,\frac{\pi\delta}{2}\, e^{-\nu\left(\frac{\pi\delta}{2}\right)^2} d\delta$

Von den Systemen, welche im gegeb. Moment in einem vom Normalzustand entfernten Zustand sich befinden, ~~kann~~ werden im nächsten infinitesimalen Zeitraum (beinahe) ebensoviel ihre Entropie vermehren wie vermindern, aber für endliche Zeiten ist die Anzahl der vermehrenden überaus grösser als die Anzahl der vermindernden.



Anzahl $= f(\varepsilon)\, d\varepsilon$ im Zeitintervall $d\varepsilon$

$f(\varepsilon + d\varepsilon)\, d\varepsilon$ " $d\varepsilon'$

Unterschied kann herrühren von verschiedener Geschwindigkeit $\frac{d\varepsilon}{dt}$ oder Umkehrkurven



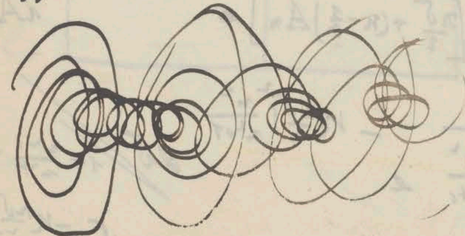
$\rho \sim \frac{dt}{d\varepsilon}$



Kommt das nicht auf dasselbe hinaus, wenn als Wahrscheinlichkeit die makroskopische Geschwindigkeit $\frac{d\varepsilon}{dt}$ genommen wird?

Ebenso ist es überaus wahrscheinlich, dass vor endlicher Zeit der Zustand eine grössere Entropie gehabt hat (im Falle Stationarität!)

Dagegen vor unendlich kurzer Zeit mag sie ebenso wahrscheinlich grösser wie auch kleiner gewesen sein.



Es sind eigentlich ~~[illegible]~~ gewellte Linien und zwar ist die Wellenlänge $= \frac{1}{\text{Anzahl der ~~[illegible]~~ Zusammenstösse pro ~~[illegible]~~ Zeiteinheit}}$

Im Falle elastischer Stösse Zickzacklinien

(2 bevorzugte Fortschreitungsrichtungen

Ein leisen Tintenströmen sind also die Änderungen genau angeordnet

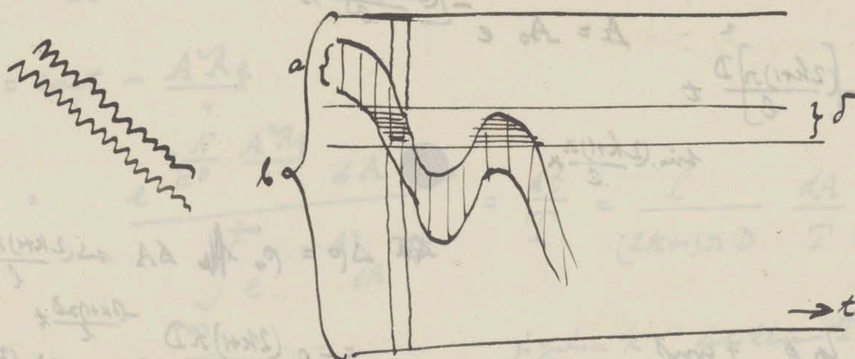
durch jeden Zustand gehen von (sehr periodischen Schwan) Änderungen i. Richtungen



aber nur mittlere Verschiebung hat diese Richtung

dagegen können die Richtungen der augenblicklichen Änderungen

ganz anders sein



Tinten~~fläche~~ welche auf den Streifen δ entfällt:

1). falls alle y gleich wahrscheinlich, so ist allgemeine Dichte $= \frac{a}{b}$ also $\delta \frac{a}{b}$

↓ dieselbe Verteilungsstreifen hat die Verhältnisse

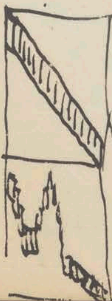
unabhängig von Curvengestalt

befindet sich in δ ~~Streifen~~ solange während $\frac{\delta}{v}$ Zeit, also horizontale Verschiebung $\frac{u\delta}{v}$

also Tintenfläche $\frac{a u \delta}{v}$

$\frac{v}{u} = \operatorname{tg}\varphi = \frac{dy}{dt}$

Im Ganzen $a\delta \sum \frac{ut}{v} \quad = a\delta \int \frac{u}{v}\, dt$



$t = \psi(y)$

$p_y \quad = a\delta u \int_0^t \frac{dt}{v = f(t)}$ $\quad t = \varphi(y)$ ~~[illegible]~~

$\underbrace{\quad}_{f(t)}$ ~~[illegible]~~

$F(t)$ mit Einsetzen von ↓ $\quad a u \delta\, \psi(y)$

spezielle Gestalt $y = \varphi(t)$ spielt keine Rolle

Wenn Zustand so

$$\rho = A_k^{(t)} \sin (2k+1) \frac{\pi x}{l}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial A}{\partial t} \sin (2k+1) \frac{\pi x}{l} \qquad \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = -\left[(2k+1)\frac{\pi}{l}\right]^2 A \sin (2k+1) \frac{\pi x}{l}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial A}{\partial t} = -\left[(2k+1)\frac{\pi}{l}\right]^2 D A$$

$$A = A_0 \, e^{-\left[\frac{(2k+1)\pi}{l}\right]^2 D t}$$

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = A_0 \, e^{-\left[\frac{(2k+1)\pi}{l}\right]^2 D t} \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x$$

Entropie?

$$\Delta \rho = \rho_0 \Delta A \sin \frac{(2k+1)\pi x}{l}$$

$$S = -R \lg \rho + \text{const}$$

pro Gr.-Mol.

$$= -\rho_0 \frac{(2k+1)\pi D}{l} e^{-\frac{(2k+1)\pi D}{l} t} \sin \frac{(2k+1)\pi x}{l} . dt$$

~~$$\Delta S = -R \sum \frac{\Delta \rho}{\rho} = -R \frac{\Delta A q}{l} \int_0^l \sin \frac{(2k+1)\pi x}{l} dx$$~~

$$S = -\frac{R}{l} . q \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \lg \rho . dx \qquad \rho = \rho_0 \left[1 + A \sin \frac{(2k+1)\pi x}{l}\right]$$

$$\downarrow$$

$$\lg \rho_0 + A \sin \dots - \frac{A^2 \sin^2 \dots}{2}$$

$$S = c + \frac{A^2 R q}{2l} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \underbrace{\sin^2 \frac{(2k+1)\pi x}{l} dx}_{\frac{l}{(2k+1)\pi} \cdot \frac{(2k+1)\pi}{2}} \qquad 2\int_0^{(2k+1)\frac{\pi}{2}} \sin^2 \varphi \, d\varphi$$

$$S = c \pm \frac{A^2 R q}{4}$$

$$S = -\frac{R}{l}\int \rho \lg \rho \, dx$$

$$= -\frac{R}{l}\left\{\int \rho_0 \lg \rho_0 \, dx - \rho_0 \frac{A^2 \sin^2 \dots}{2} ~~+ \rho_0 A \sin \dots~~ + \rho_0 A \sin\frac{2n\pi x}{l}\left[\lg \rho_0 + A \dots - \dots\right]\right\}$$

$$= -\frac{R}{2l} q \; A^2 \int \dots$$

$$S = \text{const} - \frac{A^2 R q}{4}$$

$$W_{dA} = \frac{e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{A^2 R q}{4}} \, dA}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{- \dots A^2} \, dA} = \frac{dt}{T} = \frac{l}{(2k+1)\pi D}\,\frac{dA}{T}$$

je grösser k desto kleiner T!

Diese Wahrscheinlichkeitsformel nur anwendbar, wenn das System irgend einen der A Werte innerhalb der Grenzen $\Big|_{-\infty}^{+\infty}$ haben <u>muss</u>! da nur dann das Integral im Nenner alle überhaupt möglichen Fälle bedeutet.

Vielleicht so dass man als Criterium ansehen sollte

$\rho = f(x)$

$$\int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \left[f(x) - \left(A_1 \cos \frac{\pi x}{l} + A_2 \cos \frac{2\pi x}{l} + \dots \; A_n \sin \frac{2n\pi x}{l} \right] ^2 dx \quad < \varepsilon$$

$+ B_1 \cos \frac{\pi x}{l} + \text{—}$

mit der kleinst möglichen Anzahl A_K

oder auch: wenn nirgends zwischen $-\frac{l}{2}$, $+\frac{l}{2}$

$$\left[f(x) - (\text{— —} \qquad) \right]^2 < \varepsilon$$

Jeśli początkowe rozmieszczenie: $y_0 = A_1 \sin \frac{\pi x}{l} + A_2 \sin \frac{2\pi x}{l} + \dots \; A_k \sin \frac{k\pi x}{l}$

Jak długo potrwa aż znowu będzie $y' = A_1' \sin \frac{\pi x}{l} + A_2' \sin \frac{2\pi x}{l} + \text{—} \; A_k' \sin \frac{k\pi x}{l}$

$$(A_1 - A_1')^2 + (A_2 - A_2')^2 + \dots \; (A_k - A_k')^2 < \varepsilon$$

to nie byłoby racjonalne pytanie, bo dalibóg wtedy nie będzie nigdy dokładnie $y = \dots \; A_k' \dots$

tylko dla mego nieskończonego, więc idzie aż do $k = \infty$

więc chyba: jak długo potrwa aż $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(A_k - A_k')^2}{A_k^2} < \varepsilon$

$$y_t = \sum A_k e^{-\frac{k^2\pi^2 D}{l^2} t} \sin \frac{k\pi x}{l}$$

$$\frac{\sum (y' - y_0)^2 dx}{\sum y_0^2 dx}$$

$$\sum \left[1 - e^{-\frac{k^2\pi^2 D}{l^2} t} \right]^2 A_k^2 < \varepsilon$$

$$\sum \left(\frac{k^2\pi^2 D}{l^2} t A_k \right)^2 < \varepsilon \sum A_k^2$$

~~$\frac{t\pi^2 D}{l^2} \sqrt{\sum k^4} < \sqrt{\varepsilon}$~~

$$dt \leqq \frac{l^2 \Sigma A_k^2}{\pi^2 D . \Sigma (k^2 A_k)^2} . \sqrt{\varepsilon}$$

$$dW = e^{-\alpha \Sigma A_k^2} \frac{dA_1' dA_2' \dots dA_k'}{\iiint \dots} \neq \frac{e^{-\alpha \Sigma A_k^2}}{1 \dots} \iiint dA_1' \dots dA_k'$$

$$\Delta W = \int dz_1 \, dz_2 \, dz_3 \dots dz_k = \varepsilon^{\frac{k}{2}}$$

$$\Delta W = c . e^{-\alpha \Sigma A_k^2} . \varepsilon^{\frac{k}{2}}$$

$$z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 \dots z_k^2 < \varepsilon$$

Uwaga! tylko dopóki $A_k > 0$ wolno stawić $A_k = A_k'$

zaś dla wyższych powstaje:

$$e^{-\alpha \Sigma A_k^2} \iiint dA_1' \, dA_2' \dots dA_k' . e^{-\alpha A_{k+1}'^2} dA_{k+1}' \, e^{-\alpha A_{k+2}'^2} dA_{k+2}' \dots$$

o ile $e^{-\alpha \varepsilon^2}$ jest znikomo małe to można $\int_{-\infty}^{+\infty}$?

~~[illegible]~~

uwaga $\overbrace{(A_1 - A_1')}^{\xi_1'}{}^2 + \overbrace{(A_2 - A_2')}^{\xi_2'}{}^2 + \dots (A_k - A_k')^2 + A_{k+1}'^2 + A_{k+2}'^2 + \dots < \varepsilon$

będzie

$$\Delta W = \int e^{-\alpha [A_1'^2 + A_2'^2 + \dots A_{k+1}'^2 + \dots]} dA_1' \, dA_2' \dots dA_{k+1}' \dots$$

$$\int e^{-\alpha (A_1 + \xi_1)^2 + (A_2 + \xi_2)^2 + \dots + \xi_{k+1}^2 + \dots} d\xi_1 \, d\xi_2 \dots d\xi_{k+1} \dots$$

$$\lim_{x \to \infty} \left(\frac{1}{x}\right)^x = \lim \delta^{\frac{1}{\delta}} = 0$$

$$\lim_{\delta \to 0} \left[\frac{1}{\delta} \lg \delta\right] = \infty$$

$$\iint e^{-\alpha(x_1^2+x_2^2+x_3^2+\cdots)}\,dx_1\,dx_2\,dx_3\ldots > \iiint dx_1\,dx_2\ldots d\ \ e^{-\alpha\varepsilon}$$

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2+\cdots \leqq \varepsilon \qquad < \iiint dx_1\,dx_2\ldots$$

Wtedy warunek ~~$\sum y_k^2 \le \varepsilon$~~

$$\frac{1}{l}\int y^2\,dx < \gamma$$

$$\sum_1^n y_k^2 < n\gamma$$

$$dW = c\ e^{-\alpha(y_1^2+y_2^2+\cdots y_n^2)}\,dy_1\,dy_2\ldots dy_n$$

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} dw = c\left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)^n = 1 \qquad \alpha = \frac{N}{n} = 10[illegible]$$

$$\Delta W = \sqrt{\frac{N}{n\pi}}^{\,n}\iint e^{-\frac{N}{n}(y_1^2+y_2^2+\cdots y_n^2)}\,dy_1\,dy_2\ldots dy_n$$

o ile $e^{-N\gamma}$ nie różni się znacznie od jedności

o tyle będzie

$$\Delta W = \left(\frac{N}{n\pi}\right)^{\frac{n}{2}}(n\gamma)^{\frac{n}{2}} = \left(\frac{N\gamma}{\pi}\right)^{\frac{n}{2}} \| ?$$

ale pozwala to tylko jeśli $N\gamma$ znacznie mniejsze od jedności

w konsekwencji nie być równe N

Nie możliwe, bo zależałoby od liczby n!

Istotnie każde podwyższenie liczby n zakłada nowe warunki na rozmieszczenie!

czyli mierząc podwyższenie n prawdopod. takiego układu maleje

} [illegible]

Es muss nicht (während [oder] einer Zermelo Periode der Zustand jeden Werte zukommen

Wahrsch. = Zeitmittel bezieht sich nicht auf eine Z. P. sondern auf ∞ Zeit

Es kann also ein Zustand innerhalb einer Z. P. mehrt auch, in der nächsten

aber vielleicht nicht u. s. w.

aber insofern fortzusetzen nur wenn ∞ viele Moleküle!

Würfelspiel genau analog mit Molekülverteilung eines idealen Gases

also wird hier direkt nachgewiesen, dass mittlere Zeit für gegebene Molekülzahl unterschied = ∞!

0·5
0·125
0·0625
7 0·0390625
0·02734375
~~0·02237~~
0·020510
0·016115
0·013094
0·010912
0·009275
~~0·[illegible]3~~
0·8238

Es wird also wahrscheinlich auch im Allgemeinen Falle so sein, dass die Wiederkehrzeit τ mit ~~der~~ Vergrößerung der Z. P. T zunimmt und keinen bestimmten Grenzwert besitzt.

0·5
0·375
0·3125
0·2734
0·2461
0·2255

Man ist geneigt die Gesetzmässigkeit des Zufalls zu überschätzen!

Man kann die Sache zahlenmässig verfolgen im Falle der Dichteverteilung innerhalb einer Lissajous Figur Ebene

$$x = a \sin(\alpha t + \mu)$$
$$y = b \sin(\beta t + \nu)$$
$\Big\} \frac{\alpha}{\beta}$ irrational

Es kann offenbar der Zustand der ursprünglichen Dichte auf $dx\,dy$ sehr nahe kommen, ohne dass mittlerweile schon jeder Punkt der Ebene ab bis auf Grössen $dx\,dy$ erreicht worden wäre.

~~Daher ist nach der Wahrscheinlichkeit ... Wenn man an man~~ ? Oja, in beliebigem Zeitmoment t kann der Punkt ebenso wahrsch. $\pm x$ haben!

sobald nur (t sehr gross im Vergl. zu $\frac{\mu}{\alpha}$ die vom Anfangsmoment verflossene Zeit)

In diesem Falle sind aber nicht alle x gleich wahrscheinlich! Am wahrscheinlichsten ... Hierbei ist noch potentielle Energie und daher

$$e^{-h(x^2+y^2)}$$

Wenn jetzt n Moleküle mit verschiedenen $\mu\ \nu$ Werten existieren, so kann man deren Lagen zur Zeit t ohne weiteres angeben, falls deren ~~Anfangslagen~~ $\mu\nu$ bekannt sind

Aber andererseits ist es wahrsch., dass ebensoviel $+x$ als $-x$ haben werden

Andererseits kann man die Wahrsch. eines Überschusses $(n_+ - n_-)^2$ angeben, das heisst die relative Zeit, innerhalb welcher ein solcher Überschuss stattfindet

Lässt sich nun die mittlere Wiederkehrzeit eines solchen Überschusses berechnen?

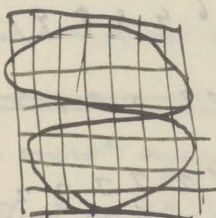
$x_1 = a \sin(\alpha t + \mu_1)$

$x_1 > 0$ für die Werte ~~$\alpha t + \mu_1$~~

$$(2k_1+1)\pi > \alpha t + \mu_1 > 2k_1\pi$$

$x_1 < 0$ $$(2k)\pi > \alpha t + \mu_1 > (2k-1)\pi$$

$x_2 > 0$ $$(2k_2+1)\pi > \alpha t + \mu_2 > 2k_2\pi$$



Vielleicht kann sich die Sache exact beantworten wenn man die Frage umkehrt:

Um wie grosse Wärme oder Ableitung wird durchschnittlich in einem gegebenen ~~Zeit~~ bei geliefert?

oder um wie grosse maximale Verdichtung entsteht durchschnittlich in gegebener ~~Zeit~~?

Teilchen Anzahl maximale

5 6 4 3 4 3 3 7 4 4 5 4 5 5 : 62 : 14 = 4·43 pro 36
60
40

71 [24] 2 2 1 4 3 2 1 3 5 1 3 3 3 2 2 4 2 6 4 4 5 4 3 4

46 [26] 3 1 . 4 2 3 3 1 1 1 2 1 3 0 1 1 1 1 2 3 1 2 0 2 1 3 3

48 [23] 2 3 2 2 4 1 2 2 2 3 1 3 3 2 1 1 1 3 3 2 2 1 2

54 [28] 2 1 0 3 1 3 2 2 3 2 1 1 3 2 4 1 2 3 1 2 7 4 1 1 2

88 [32] 2 4 4 2 4 4 3 3 3 4 3 2 2 3 1 2 2 4 2 3 3 2 3 1 4 4 3 2 2 3 2 3 2

78 [30] 5 2 3 3 1 2 1 2 3 3 2 3 1 3 4 2 2 2 3 4 2 3 4 5 3 2 2 4 3 3

40 [12] 4 3 2 3 4 4 5 4 4 3 3 2 2

425 : 172 = 2·47 pro 3
81
12

1·53 pro 1

~~6 4 4 7 5~~

6 4 4 7 4 5 5 :

35 : 7 = 5

5% pro 74

7 pro 517

Falls nicht Anzahl, sondern Übermass einer Raumhälfte über andere (n mal) gezählt wird, ~~und~~ und dann würde man ~~stets~~ die Summe aller Zahlen bilden, so wird diese $\sqrt{n}$ erhalten

Czy może ma być $\Delta W = \left(\frac{N\mu}{\pi}\right)^{\frac{N}{2}}$? $n = N$

Zdaje się że [illegible] warunek $\frac{1}{l}\int y^2 dx < \mu$ jest bezsensowny

bo [illegible] ile jest N

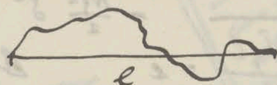
zależy [illegible] ; [illegible]

. . . .

Może jednak da się użyć w razie jeśli $N\mu \gg 1$?

Die zuerst angewandte Rechnung war insofern falsch als man nicht den Mittelwert des Diffusionsstromes bilden und daraus die Verweilungszeit berechnen sollte sondern direkt das Mittel der Verweilungszeiten!

$$\Delta W = \frac{\Delta t}{T} = \int \frac{dW . \Delta\tau}{T}$$



$$u_0 = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \sum\left[A_k \sin\frac{k\pi x}{l} + B_k \cos\frac{k\pi x}{l}\right]$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_0 = . \sum A_k k\frac{\pi}{l} \quad \Big\| \quad \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_l = \sum (-1)^k A_k k\frac{\pi}{l}$$

$$\Delta\tau . M = D\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_0 - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_l\right] q . \Delta\tau = l q \Delta\rho = l q . \rho_0 \Delta\delta$$

$$\Delta\tau = \Delta\rho . \frac{l^2}{D\pi \sum\limits_{k=1}^{\infty} k A_k \left[1 - (-1)^k\right]}$$

$$\frac{1}{l}\int u_0 dx = \delta = \frac{1}{l}\sum_{k=1}^{\infty} \frac{l}{\pi k} A_k \left[(-1)^k - 1\right]$$

$$\delta = \frac{1}{\pi}\sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{k}\left[(-1)^k - 1\right]$$

$$dW = \left[\frac{Nql}{2\pi n}\right]^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{Nql}{2n}(\delta_1^2+\delta_2^2+\dots\,\delta_n^2)} \underbrace{d\delta_1 \dots d\delta_n}$$

$$= \frac{dA_1\, dA_2 \dots dA_{\frac{n}{2}}\; dB_1 \dots dB_{\frac{n}{2}}}{\left(\frac{2}{n}\right)^{\frac{n}{2}}}$$

$$\frac{l}{n}(\delta_1^2+\delta_2^2+\dots\,\delta_n^2) = \int u^2\,dx = \frac{l}{2}\sum(A_k^2+B_k^2)$$

$$dW = \left[\frac{Nql}{4\pi}\right]^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{Nql}{4}\sum(A_k^2+B_k^2)}\; dA_1\, dA_2 \dots dA_{\frac{n}{2}}\, dB_1 \dots dB_{\frac{n}{2}}$$

Prüfung: $\iint_{-\infty}^{+\infty} dW = \left(\frac{Nql}{4\pi}\right)^{\frac{n}{2}} \left[\sqrt{\frac{\pi}{\frac{Nql}{4}}}\right]^n = 1$ (stimmt)

~~stimmt~~

$$\Delta W = \sqrt{\frac{Nql}{2\pi}} \cdot e^{-\frac{Nql}{2}\delta^2}\, \Delta\delta$$

$$= \frac{1}{T}\iiint \frac{\left(\frac{Nql}{4\pi}\right)^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{Nql}{4}\sum_{k=1}^{\frac{n}{2}}(A_k^2+B_k^2)}\,\Delta\delta}{\sum k A_k\,(1-(-1)^k)} \cdot \frac{\rho_0\, l^2}{D\pi} \cdot dA_1\, dA_2 \dots dB_1 \dots$$

$$\delta\pi = -\sum \frac{A_k}{k}\left[1-(-1)^k\right]$$

Im Nenner gibt es jedenfalls Nullpunkte, welche nicht durch Zähler compensiert werden, also wird Integral ∞ werden.

Es stimmt aber für den Fall dass der Momentanwert des Stromes im Endpunkt = 0 ist,

besser schlecht zu berücksichtigen



Disposition:

Gegenstand:
Gegensatz zw. phänom. Thermod. u. Kinetik

Fortschritt:
Vor 15 Jahren Boltzmann (fast allein) der Meinung dass kein (beobachtbarer!) Gegensatz besteht

übrige Welt: Gegensatz und Richtigkeit der Ph. Th.

Heute (Es besteht wirklich ein gewisser beobachtbarer Gegensatz, soweit er besteht behält die Kinetik recht gegenüber der Ph. Th.
falls man II Hauptsatz formuliert: Clausius, Planck.)

Jeder molekulare Vorgang Schwankungen um den Mittelwert (phänomenologischen)

~~[illegible]~~ wohl reversibel wie irreversibel

Letzteren wohl zu wenig beachtet (Siehe vorher)

Auffallende reversible; klar ganz klar

Br. B., Opal.-Sedim., Michels.-Pissimo etc.

Also ist der phänomenol. Standpunkt heute nicht haltbar, ~~[illegible]~~

Wie also vom Standpunkt der Kinetik. Einziger Versuch ~~[illegible]~~ statistische Mechanik

Mechanische Bedingungen noch nicht präcisirt;

Es gibt gewiss mögliche Anfangszustände ; wenn Anfangsbedingungen willkürlich variiren so

M. Einzige Erg.

Ausschliessen exacte Periodizität, denn dann kann nicht das ganze Gebiet erfüllt sein, durch die in sich zurücklaufende Bahn

Poincaré-Zermelo Periodizität als Grundlage
Speci?

für makroskop. Beobachter 3·N variabel

für makrosk. " Entropie konstant · · · · ·

[Man braucht gar nicht zu beweisen, dass Entropie = integr. Nenner, es folgt das schon daraus wenn

Wichtig = Zeitmittel nicht Zustandsmittel denn letzteres Mannigfaltigkeit ist praktisch nicht realisierbar!

Sobald Zermelo gilt behaupte bei Zahl die auf dq. dp ... dq. dq. aufgestellt definierbar ist, dann [illegible]

bleibe ist anders

Entropie eines vom Gleichgewichtszustand verschiedenen Zustandes definiert (aber durch [illegible])

[Man muss nur den betreffenden Normalzustand construieren

Entropie nimmt innerhalb von Poinc.-Z. Perioden ebenso wahrscheinlich ab wie zu

innerhalb kurzer Zeiten je nach Anfangszustand

von Zuständen welche weit entfernt sind nimmt sie zu

innerhalb mittl. Abw. — ab

Makro (Poltern) Makro diagram (Gibbs, Jeans)

Irreversibilität ist nur scheinbar, weil Sonne, wenn mit Nebelwolken bedeckt so würden wir irreversible Vorgänge nicht sehen (und wir selber könnten nicht existieren)

und weil wir zu kurze beobachten.

im Bereich der mittl. Abw. gibt es gar keine Irr.

oder vielleicht spielt die Irreversibilität umgekehrt!

Z Reversibilitäts-Periode, abweichend von Poincaré-Zermelo-Cyklus

Genau gleichmäßige Verteilung ist unendlich unwahrscheinlich

Also wie zu formulieren?

Man braucht also nicht die Hypothese der molekularen Unordnung einzuführen!

Wahrscheinlichkeit der unbestimmt

Mittelwerte ebenso, denn es hängt ab von Art wie Einzelnes ausgemacht wird

Lebe [illegible] Wärme dauernd [illegible]

Wahrscheinlichkeit beliebiger ~~[illegible]~~

Abweichung ist beliebig gross

aber doch nicht dauernd

zur Sicherheit
Zeit dann unendlich!

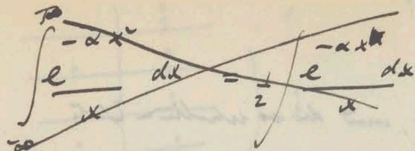
Ob nicht Strahlung doch eine erhebliche Irreversibilität hervorruft? Boltzmann Spekulationen

Ergiebigkeit als Arbeitsquelle = 0 für unendliche Dauer [illegible] übrigens

Wärme kann nicht dauernd von selbst [illegible]

Dämon welcher alles sieht und welcher Ventil bewegen könnte, könnte II umstossen

aber nicht [illegible] und nicht automatische ~~[illegible]~~ Vorrichtungen.



$$\frac{e^{-\alpha \sum A_k^2}}{A_1 + 3A_3 + 5A_5 + \dots kA_k} \quad dA_1\, dA_3 \dots dA_n$$

$$\frac{\delta\pi}{2} = A_1 + \frac{A_3}{3} + \frac{A_5}{5} + \dots \frac{A_k}{k}$$

$$dM_t = \sum k A_k e^{-\dots kt} dt =$$

$$\int M_t\, dt = \sum A_k \dots e^{-\dots kt} = \delta \dots$$

$$\iint e^{-\frac{N\varrho l}{4} \sum A_k^2} dA_1\, dA_3 \dots dA_n \,.\, \Delta\tau$$

w każdym razie >0

uprawdopodobnia się [illegible] ilość [illegible] ; [illegible] $\Delta\tau$ [illegible]

[illegible]

$$A_1 e^{-\alpha t} + A_3 e^{-3\alpha t} + A_5 e^{-5\alpha t} \dots = \frac{\delta\pi}{2}$$

obliczyć $z(k)$ na $(k+1)$!

$$u_t = \sum e^{-\frac{k^2\pi^2 D}{l^2}t} \left[A_k \sin\frac{k\pi x}{l} + B_k \cos\frac{k\pi x}{l}\right]$$

$$\frac{1}{l}\int u_t\, dx = \frac{1}{\pi}\sum_{k=1} \frac{A_k}{k} e^{-\frac{k^2\pi^2 D}{l^2}t} \left[1-(-1)^k\right] = \bar{\delta}$$

$$\sum_{k=1,3,5\dots} \frac{A_k}{k}\left[1 - e^{-\frac{k^2\pi^2 D}{l^2}t}\right] = \Delta\bar{\delta}$$

Illustration [illegible] Smoluchowski. Verhältnisse am Sandberg. Methode der Teilchenzählung. Alle möglichen Abweichungen.

Glücksspiel: zwei Spieler arbeiten wenn A gewinnt so bekommt er ein Prozent des Kapitals von B, wenn er verliert so zahlt er 1% seines eigenen Kapitals.

Wenn z. B. A=1000 B=1 so ist sicher zu erwarten, dass nach kurzer Zeit A weniger hat [illegible] B mehr [illegible]

Jeder Abweichungsbetrag wird erreicht und es gibt eine mittlere Zeit wo er erreicht wird.

Unterschied gegen Glücksspiel; im Laufe der Zeit werden mittlere Abweichungen unendlich groß; hier dagegen bleiben sie endlich.

Bei bestehenden Abweichungen besteht Umkehrtendenz, dagegen nicht beim Glücksspiel

Ausgleichungstendenz

jeder [illegible] Fall [illegible] vom vorangehenden
hier dagegen nicht!

Man könnte so sagen:

Alle nur variablen Coordinaten werden in gleiche Stücke geteilt, und die so erhaltenen Teile werden in allen möglichen Combinationen (je eine) (Einzel Systems erteilt
den individuellen Molekülen)

z.B. $a_{x=1}$ $b_{x=0}$ $c_{x=0}$ $a_{x=1}$ $b_{x=1}$ $c_{x=0}$ $a_{x=1}$ $b_{x=1}$ $c_{x=1}$

$a_{x=0}$ $b_{x=1}$ $c_{x=0}$ $a_{x=1}$ $b_{x=0}$ $c_{x=1}$

$a_{x=0}$ $b_{x=0}$ $c_{x=1}$ $a_{x=0}$ $b_{x=1}$ $c_{x=1}$

dann wird der weitere Verlauf betrachtet

wenn dabei dann die Individ. gleichgültig ist so kommt die Boltzmann'sche Wahrscheinlichkeit und Entropie heraus

Das ist jedoch unbefriedigend denn

1). Wahrscheinlichkeit bleibt dann von Anfang an für immer unverändert

2). Wahrscheinlichkeiten dürften gerade da infolge der discreten Werteverteilung Fälle singulären Verhaltens zahlreich vorkommen

---

Boltzmann misst die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes mittels der Methode der Zellenteilung (bei Entropie) wo natürlich die Wahrsch. von der Grösse der Zelle abhängt.

Kann man das nicht genauer machen, indem man Wahrsch. für das Vorkommen von Punktepaaren gegebener Centraldistanz anwendet?



1

3

3

1

dabei ist es wesentlich dass 1 als einziger Fall figuriert

wenn darin kleine Unterschiede wären z.B.

und man hier 1 2 3 permutieren würde, so würde dies schon drei verschiedene Fälle repräsentieren, würde also die ganze Sache hinfällig machen

Somit ist es ganz wesentlich für Boltzmann, dass die verschiedenen Punkte einer Zelle nicht unterscheidbar sind

es kommt also nicht auf die Permutierbarkeit der Moleküle überhaupt an, sondern darauf dass der Aufenthalt

---

Ansatz $n = 1$

$$\Delta W = \sqrt{\frac{Ngl}{2\pi}}\, e^{-\frac{N\delta^2}{2}gl}\, \Delta\delta$$

$$u_t = A_1\, e^{-\frac{\pi^2 D}{l^2}t} \sin\frac{\pi x}{l}$$

$$\bar{\delta}_t = \frac{1}{\pi} A_1\, e^{-\frac{\pi^2 D}{l^2}t}$$

Wieviel:

$$\Delta t = \frac{l^2}{\pi^2 D} \lg \frac{A_1}{\pi\delta}$$

$$\Delta W = \frac{\Delta\tau}{T} = \sqrt{\frac{Ngl}{2\pi}}\, e^{-\frac{Ngl}{2}\delta^2} \cdot \frac{\pi^2 D}{l^2}\delta \cdot \Delta\tau$$

$$\Delta\bar{\delta} = \frac{\pi D}{l^2} A_1\, \Delta\tau \qquad \frac{\pi D}{l^2}A_1 = \frac{\pi^2 D}{l^2}\delta$$

$$T = \frac{e^{\frac{Ngl}{2}\delta^2}}{\sqrt{\frac{Ngl}{2\pi}}\, \frac{\pi^2 D}{l^2} \cdot \delta} = \frac{l^2}{\pi^2 D} \frac{e}{\left(\frac{Ngl\,\delta^2}{2}\right)^{1/2}} \cdot \sqrt{\pi}$$

sobald δ sehr klein $T = \frac{l^2}{\pi^2 D} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{Ngl}{2}}} \frac{1}{\delta}$!

T hätte Minimum für gewisses δ, nahe $Ngl \cdot \delta^2 = 1$

für $\delta = 0$ würde $T = \infty$!!

* Es müsste werden pro Zeiteinheit ~~mit~~ um Stück $\pm\Delta$ dann ± Überschuss $\sqrt{Ngl}$

also Anzahl d. Elementarereignisse derselben $\pm \frac{\Delta}{l}$ bewirkt: Ngl

Verdichtung $\delta = \frac{\Delta}{l\,Ngl}\sqrt{Ngl}$

vielleicht richtiger das ganze auf Zeiteinheit für δ^2 zu beziehen!

Kryterium Raabe, Dłużniewski p. 536, 537

$u_n = \frac{1.3 \ldots (2n-3)}{2.4 \ldots 2n}$

$n\left(1 - \frac{u_{n+1}}{u_n}\right) \gtrless 1$

$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{2n-1}{2n+2}$

$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\frac{1}{4} + \frac{1.3}{2.4}\cdot\frac{1}{6} + \ldots$

$n\,\frac{(2n+2)-(2n-1)}{2n+2} = n\frac{3}{2n+2}$

$= \frac{3}{2+\frac{2}{n}}$

$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{2(n+1) - 3}{2(n+1)}$

$n\left[\ldots\right] = n\,\frac{3}{2(n+1)} = \frac{3n}{2n+2} = \frac{3}{2} > 1$

zoi dopiero ... więc zbieżny!

$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{(n+1)(2n-1)}{n(2n+2)}$

$n\left[\frac{2n^2+2n-(2n^2+n-1)}{n(2n+2)}\right] = \frac{n+1}{2n+2} = \frac{1}{2}$ więc rozbieżny!

$\left(\lim_{n=\infty} W = 1\right.$

$W =$

$w_1 + (1-w_1)w_2 + (1-w_1)(1-w_2)w_3 + (1-w_1)(1-w_2)(1-w_3)w_4 + \ldots$

$1-u_1 + u_1(1-u_2) + u_1 u_2(1-u_3) + \ldots = 1 - u_1 u_2 u_3 \ldots u_n$

$\bar{T} = 1.w_1 + (1-w_1)2w_2 + (1-w_1)(1-w_2)3w_3 + \ldots$

$= 1-u_1 + 2u_1(1-u_2) + 3u_1u_2(1-u_3) + 4u_1u_2u_3(1-u_4) + \ldots =$

$= 1 - u_1$
$+ 2u_1 - 2u_1u_2$
$+ 3u_1u_2 - 3u_1u_2u_3$
$+ 4u_1u_2u_3 - 4u_1u_2u_3u_4 \ldots$

$\lim u_n = 1!$

$= 1 + u_1 + u_1u_2 + u_1u_2u_3 + \ldots$

conv. jeśli $n(\underbrace{1 - u_{n+1}}_{w_{n+1}}) > 1$ więc jeśli $w_n > \frac{1}{n}$

Wahrsch. einer Abweichung $\pm \delta \ldots \delta + d\delta$ $= W(\delta)\, d\delta =$

$$\Delta W = \sqrt{\frac{\nu}{\ldots}}\, e^{-\ldots \delta^2}\, d\delta$$

Richtiger so

= Wahrsch. eines Abweichungsquadrates

$$\delta^2 \ldots \delta^2 + 2\delta d\delta$$

$$\| \qquad z + dz$$

$$\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}}\, d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu x}{2}}\, \frac{dx}{2\sqrt{x}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{\nu x}{2}}\, \frac{d\left(\frac{\nu x}{2}\right)}{\sqrt{\frac{\nu x}{2}}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-z}\, dz}{\sqrt{z}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-y^2}\, dy = 1$$

Die Zeit T muss auch für $z = 0$ einen endlichen Wert haben, wie klar ersichtlich, (und einen Minimum), da $+\delta$ und $-\delta$ [illegible]

Sobald nur eine abhängige Veränderliche d. δ oder δ, oder θ, beobachtet wird, ist die ~~mittlere~~ Rückkehrzeit T klar definiert.

$$u = A e^{-\frac{\pi^2 D}{l^2} t} \sin \frac{\pi x}{l}$$

$$\overline{\delta_t^2} = z = \left(\frac{A}{\pi}\right)^2 e^{-\frac{2\pi^2 D}{l^2} t} \qquad \delta_0^2 = \left(\frac{A}{\pi}\right)^2 = z_0$$

$$-dz_0 = -\frac{2\pi^2 D}{l^2} \left(\frac{A}{\pi}\right)^2 dt = -\frac{2\pi^2 D}{l^2} z_0\, dt$$

$$\Delta W = \frac{\Delta \tau}{T} = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu z}{2}}\, \frac{dz}{2\sqrt{z}} = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu z}{2}}\, \frac{\pi^2 D}{l^2} \sqrt{z}\, \Delta\tau$$

$$T = \frac{l^2}{\pi^2 D \sqrt{z}}\, \frac{e^{\frac{\nu z}{2}}}{\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}}$$

Dann ist es begreiflich, dass sowohl für $z = \infty$ wie $z = 0$ Maximum! $T = \infty$

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{e^{\frac{\nu y^2}{2}}}{y}\right) = \nu e^{+\frac{\nu y^2}{2}} - \frac{e^{\frac{\nu y^2}{2}}}{y^2} = 0$$

$$y^2 = \frac{1}{\nu}$$

Minimum Zeit für $y^2 = \frac{1}{\nu}$

$$T = \frac{l^2}{\pi^2 D} \cdot \sqrt{e \cdot 2\pi}$$

$$= \sqrt{\frac{2e}{\pi}} \cdot \frac{l^2}{\pi D}$$

Zu untersuchen Verhalten in bezug auf δ

δ^2

Entropie kann so wie δ^2, da nicht unter Minimum möglich zu erhalten!

Ebenso Schalter

Am wahrsch. ist dann ein Strom $= 0$ [oder $\pm$

Aber wenn Absolutbetrag so hat dieser wahrsch. einen gewissen Strom

und dieser Strom entspricht einer gewissen Wahrscheinlichkeit (Entropie)

$$dA_1 \int e^{-\nu^2 (A_1^2 + A_3^2)} \, dA_3 \, . \, \tau$$

$$A_1 \left(1 - e^{-\frac{\pi^2 D^2}{l^2}\tau}\right) + \frac{A_3}{3}\left(1 - e^{-\frac{9\pi^2 D^2}{l^2}\tau}\right) = \Delta\delta$$

$$A_1 + \frac{A_3}{3} = \frac{\delta\pi}{2}$$

$$\left[\delta\frac{\pi}{2} - \frac{A_3}{3}\right]\underbrace{\left[1 - e^{-\frac{\pi^2 D^2}{l^2}\tau}\right]}_{\frac{\pi^2 D^2}{l^2}\tau} + \frac{A_3}{3}\underbrace{\left[1 - e^{-\frac{9\pi^2 D^2}{l^2}\tau}\right]}_{\frac{9\pi^2 D^2}{l^2}\tau} = \Delta\delta$$

$$\frac{\pi^2 D^2}{l^2}\tau = \frac{\Delta\delta}{\frac{\pi}{2}\delta + \frac{8}{3}A_3}$$

Wenn der Compass jeden ± Wurf unterdrücken würde, so würde natürlich fortdauernd Erwärmungsquelle

Wenn man ihn aber ein jedesmal mit dem Einsatz bestechen müsste damit er das tut, so wäre das für den Spieler kein Geschäft.

Die Betätigung eines Ventils (Schieber durch Schwerkraft bewegt) etc erfordert jedenfalls einen Bewegungsvorgang, ohne motorische Nerven könnten wir überhaupt nicht [illegible] wirken und zwar eine Arbeitsleistung > mittlere Schwankung ; deren Betrag stammt aus der [illegible] Energie, etc und geht nutzlos verloren (in Wärme etc)

Vielleicht elektrisches Signal, aber auch hier müsste die Energie > Schwankung und würde sich in Wärme umsetzen.

Änderungsgeschw. muss natürlich vom Inhalt des Raumes und deren Begrenzung abhängen.

Bei Spalt 326 Man könnte nach Formel für B.B. berechnen mit im Zeitraum τ ± Verschiebung in Y Axe $\delta = \sqrt{\tau}$

wenn im Durchschnitt n Teilchen so n unabhängige ± Verschiebungen pro Zeit τ, also ± Zuwachs pro Zeit τ

+	−			
		0	−1	1
+ +		2	2	
+ −		0	1	2
− +		0	0	
− −		−2	−1	
+ + +		3	3	
+ + −		1	2	
+ − +		1	1	
+ − −		−1	1	
− + +		1	1	
− + −		−1	0	
− − +		−1	−1	
− − −		−3	−1	

$n = (1)$

(2)

(3) 6, 4 + 2

(4) 16, 12 + 4

+ + + +	4	4
+ + + −	2	3
+ + − +	2	2
+ + − −	0	2
+ − + +	2	2
+ − + −	0	1
+ − − +	0	1
+ − − −	−2	1
− + + +	2	2
− + + −	0	1
− + − +	0	0
− + − −	−2	0
− − + +	0	0
− − + −	−2	−1
− − − +	−2	−1
− − − −	−4	−1

$u_n = 2u_{n-1} + 2(n-2)$

$\frac{u_n}{2} = u_{n-1} + n - 2$

$\frac{u_{n-1}}{2} = u_{n-2} + (n-1) - 2$

$\frac{u_{n-2}}{2} = u_{n-3} + (n-2) - 2$

$\vdots$

$+ 2 - 2$

$\frac{u_2}{2} = 1$

$u_1 = 1$

$$\frac{1}{2} \sum_{n=2}^{n} u_n = \sum_{n=1}^{n-1} u_n + \sum_{2}^{n} n - 2(n-1)$$

$$\frac{1}{2}\left(u_n + \sum_{2}^{n-1} u_n\right) = 1 + \sum_{2}^{n-1} u_n + \frac{(n-2)(n-1)}{2} - 2n + 2$$

+ + + + +	5
+ + + + −	4
+ + + − +	3
+ + + − −	3
+ + − + +	3
+ + − + −	2
+ + − − +	2
+ + − − −	2
+ − + + +	3
+ − + + −	2
+ − + − +	1
+ − + − −	1
+ − − + +	1
+ − − + −	1
+ − − − +	1
+ − − − −	1
− + + + +	3
− + + + −	2
− + + − +	1
− + + − −	1
− + − + +	1
− + − + −	0
− + − − +	0
− + − − −	0
− − + + +	1
− − + + −	0
− − + − +	−1
− − + − −	−1
− − − + +	−1
− − − + −	−2 −1
− − − − +	−3 −1
− − − − −	−4 −1

3 5 7 / 8 15 / 3 6 14 29 / 2 5 11 25 54

1	0	2
3	2	4
8	6	10
19	16	22
44	38	50
98	88	

213

$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{8}{8}$ $\frac{19}{16}$ $\frac{44}{32}$ $\frac{98}{64}$

88

(5)

38

32 + 6

6	1	
5	1	
4	1	
4	1 / 4	
4	3	
3	2	
3	2	
3	2	
4	1	
3	1	
2	1	
2	2	
2	1	
2	0	
2	0	
2	0	
4	0	
3	0	
2	0 / 2	
2	1	
2	0	
1	0	
1	0	
1	−1	−1
2	−1	−1
1	−1	−1
1	0	−1
1	−1	−1
		−1

+++++++	7
++++++-	6
+++++-+	5
++++-++	5
+++-+++	5
++-++++	5
+-+++++	5
-++, ~	5
+++++--	5
++++-+-	4
+++-++-	4
++-+++-	4
+-++++-	4
-+++++-	4
++++--+	4
+++-+-+	3
++-++-+	3
+-+++-+	3
-++++-+	3
+++--++	3
++-+-++	3
+-++-++	3
-+++-++	3
++--+++	3
+-+-+++	3
-++-+++	3
+--++++	3
-+-++++	3
--+++++	3

21

++++---	4
+++-+--	3
++-++--	3
+-+++--	3
-++++--	3
+++--+-	3
++-+-+-	2
+-++-+-	2
-+++-+-	2
++--++-	2
+-+-++-	2
-++-++-	2
+--+++-	2
-+-+++-	2
--++++-	2
+++---+	3
++-+--+	2
+-++--+	2
-+++--+	2
++--+-+	2
+-+-+-+	1
-++-+-+	1
+--++-+	1
-+-++-+	1
--+++-+	1
++---++	2
+-+--++	1
-++--++	1
+--+-++	1
-+-+-++	1
--++-++	1
+---+++	1
-+--+++	1
--+-+++	1
---++++	1

35

	~~1+7+21+35~~	64/128 ~~1:1:3:5:6~~
----+++	0	0
---+-++	0	0
--+--++	0	0
-+---++	0	0
+----++	0	0
		0
---++-+	0	0
--+-+-+	0	1
-+--+-+	0	0
+---+-+	0	0
--++--+	0	0
-+-+--+	0	0
+--+--+	0	0
-++---+	1	1
+-+---+	1	0
++----+	2	0
---+++-	0	0
--+-++-	0	0
-+--++-	0	1
+---++-	0	0
--++-+-	0	0
-+-+-+-	0	0
+--+-+-	1	1
-++--+-	1	0
+-+--+-	1	0
++---+-	2	1
--+++--	1	1
-+-++--	1	1
-+-++--	1	2
+--++--	1	
-++-+--	1	
+-+-+--	1	
++--+--	2	
-+++---	2	
+-++---	2	
++-+---	2	
+++----	3	

9
26
64
114
―――
213

$$\frac{1}{2^m}\binom{m}{n} = \frac{1}{2^m}\,\frac{m(m-1)(m-2)\ldots(m-n+1)}{n!}\,\frac{(m-n)!}{(m-n)!} = \frac{1}{2^m}\,\frac{m!}{n!(m-n)!}$$

$$n = \frac{m+\nu}{2}$$

$$m-n = \frac{m-\nu}{2}$$

$$\underbrace{\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{n^2}{m}}\,dn}_{\int f(n,m)} = \sqrt{m}$$

$$\frac{f(n,m)}{\pi^{\frac{3}{2}}}\int_{-\infty}^{n}\!\!\iiint f(n_1 m_1)\,dn_1\; f(n_2 m_2)\,dn_2$$

$$e^{-\left(\frac{n_1^2}{m_1}+\frac{n_2^2}{m_2}+\frac{n_3^2}{m_3}+\cdots\right)}$$

$$\lg F = \sum_{K} \lg \int_{-\infty}^{n} e^{-\frac{n^2}{m_K}}\,dn$$

$$\bar{n} = \frac{1}{\pi^{m/2}}\int_{-\infty}^{+\infty} dn\, f(n\,m)\underbrace{\iiint_{-\infty}^{n} \prod f(n_K\,m_K)\,dn_K}_{F(n\,M)}$$

$$m! = \left(\frac{m}{e}\right)^m \sqrt{2m\pi} \qquad W_n = \frac{1}{2^m}\,\frac{m^m\sqrt{m}}{\sqrt{2\pi}\;n^n\,(m-n)^{m-n}\sqrt{n(m-n)}}$$

~~$m-n = m(1-\delta)$ ... $= \frac{1}{2^m}\frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{m}{n}\right)^n \ldots \left[m(1-\delta)\right]^m \ldots m(1-\delta)^n$~~

$$m\lg m - n\lg n - \underbrace{(m-n)\lg(m-n)}_{-m\left[1-\frac{n}{m}\right]\lg m - m\left[1-\frac{n}{m}\right]\lg\left(1-\frac{n}{m}\right)}$$

$$= \cancel{m\lg m} - n\lg n - \cancel{m\lg m} + n\lg m + m(1-\delta)\underbrace{\left[\delta+\frac{\delta^2}{2}+\frac{\delta^3}{3}\right]}_{\delta+\frac{\delta^2}{2}+\frac{\delta^3}{3} \quad -\delta^2}$$

$$\cancel{m}\lg\frac{n}{m} + \cancel{m}\,n - \frac{n^2}{2m}$$

9
26
64
114
213

$$\frac{~~m!~~ \; m^m \sqrt{m}}{2^m \sqrt{2\pi} \left(\frac{m+\mu}{2}\right)^{\frac{m+\mu}{2}} \left(\frac{m-\mu}{2}\right)^{\frac{m-\mu}{2}} \sqrt{\frac{m^2-\mu^2}{4}}}$$

$$\left(\frac{m^2-\mu^2}{4}\right)^{\frac{m}{2}} \left(\frac{m+\mu}{m-\mu}\right)^{\frac{\mu}{2}}$$

$$= \frac{m}{2} \lg\left(\frac{m^2}{4} - \frac{\mu^2}{4}\right) + \frac{\mu}{2} \lg\left(1 + \frac{2\mu}{m}\right)$$

$$= \frac{m}{2} \lg \frac{m^2}{4} - \frac{m}{2}\left(\frac{\mu^2}{m^2} + \frac{\mu^4}{2m^4}\right) + \frac{\mu}{2}\frac{2\mu}{m} - \frac{\mu}{2}\frac{4\mu^2}{m^2}$$

$$= m \log \frac{m}{2} + \frac{\mu^2}{2m}$$

$$\frac{m^m \sqrt{m}}{2^m \sqrt{2\pi} \left(\frac{m}{2}\right)^m e^{\frac{\mu^2}{2m}} \frac{m}{2}} = e^{-\frac{\mu^2}{2m}} \sqrt{\frac{2}{m\pi}}$$

Wahrsch. eines Überschusses μ = ↗

Wahrsch. des Überschusses $< \mu$ = $\sqrt{\frac{2}{m\pi}} \sum_{-\infty}^{\mu} e^{-\frac{\xi^2}{2m}}$

$$= \sqrt{\frac{1}{2m\pi}} \int_{-\infty}^{\mu} e^{-\frac{\xi^2}{2m}} d\xi$$

Wahrsch. des Maximum innerhalb μ für m = $W(m,\mu)$

" " " " $m+1$ = $W(m,\mu) \sqrt{\frac{1}{2m\pi}} \int_{-\infty}^{\mu} e^{-\frac{\xi^2}{2m}} d\xi$

$$\overline{\mu_m} = \frac{1}{2} \int_{\mu=-\infty}^{+\infty} \mu W(m,\mu)\, d\mu$$

$$\overline{\mu_{m+1}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2m\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mu \cdot W(m,\mu)\, d\mu \int_{-\infty}^{\mu} e^{-\frac{\xi^2}{2m}} d\xi$$

$$\frac{q^2}{2m} = x^2 \qquad m! = \left(\frac{m}{e}\right)^m \sqrt{2m\pi}$$

$$q = x\sqrt{2m}$$

$$\frac{1}{2} m \lg m$$

$$W(q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{q}{\sqrt{2m}}} e^{-x^2}\,dx = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left\{x - \frac{x^3}{3} \dots\right\}$$

$$e^{-x^2} = 1 - x^2 + \frac{x^4}{2} - \frac{x^6}{3!} + \dots$$

$$x - \frac{x^3}{1.3} + \frac{x^5}{2.5} - \frac{x^7}{3!\,7} + \frac{x^9}{4!\,9} \dots$$

$$W_{mq} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left\{\frac{q}{\sqrt{2m}} - \frac{q^3}{3\sqrt{2m}^3} + \frac{q^5}{10\sqrt{2m}^5} - \dots\right.$$

$$\lg = \lg \frac{q}{\sqrt{2m\pi}} + \lg\left\{1 - \frac{q^2}{6m} + \frac{q^4}{40m^2} - \dots\right\}$$

$$- \frac{q^2}{6m} - \frac{q^4}{m^2}\left(\frac{1}{12} - \frac{1}{40}\right)$$

$$\lg \prod_{m=1}^{m} W_{mq} = \lg\left(\frac{q}{\sqrt{2\pi}}\right)^m - \frac{1}{2}\lg(m!) - \frac{q^2}{6}\sum_1^m \frac{1}{n}$$

$$= \lg\left(\frac{q}{\sqrt{2m\pi}}\right)^m + \frac{m}{2} - \frac{q^2}{6}\sum^m \frac{1}{n}$$

$$a^{x^2} \quad x^{2\frac{m}{2}}$$

$$\prod W_{mq} = \left(\frac{q}{\sqrt{2m\pi}}\right)^m \sqrt{e}^{\,m} \cdot e^{-\frac{q^2}{6}\sum^m \frac{1}{n}} \qquad (C + \lg m)$$

$$e^{\alpha \lg m} = m^\alpha$$

$$= m^{-\frac{q^2}{6}} \left(\frac{q}{\sqrt{2m\pi}}\right)^m e^{\frac{m}{2}}$$

$$\int a^{-x^2}\,dx =$$

$$= e^{-\left[q\sqrt{\frac{\lg m}{6}}\right]^2} \left[q\sqrt{\frac{\lg m}{6}}\right]^m \left(\sqrt{\frac{3e}{\pi \lg m}}\right)^m$$

$$= \int e^{-x^2 \lg a}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lg a}}$$

$$\sum \Omega = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} x^m \,dx \cdot \sqrt{\frac{6}{\lg m}} \left(\sqrt{\frac{3e}{\pi \lg m}}\right)^m$$

$$e^{-z} z^{\frac{m-1}{2}}\,dz$$

$$\lg W_{m\gamma} = \lg \frac{1}{2} + \lg\left\{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{\gamma}{\sqrt{2m}} - \frac{\gamma^3}{3\sqrt{2m}^3} \cdots\right]\right\}$$

$$= \lg \tfrac{1}{2} + \frac{2\gamma}{\sqrt{2m\pi}} - \frac{\gamma^2}{m\pi}$$

$$\lg \Pi W_{m\gamma} = m \lg \tfrac{1}{2} + \frac{\gamma}{\sqrt{2\pi}} \sum_1^m \frac{1}{\sqrt{m}} - \frac{\gamma^2}{\pi} \underbrace{\sum_1^n \frac{1}{m}}_{C + \lg m}$$

$$\sum_1^m \frac{1}{\sqrt{m}} \neq \int_1^m \frac{dx}{\sqrt{x}} = 2\sqrt{m}$$

$$= m \lg \tfrac{1}{2} + \gamma\sqrt{\frac{2m}{\pi}} - \frac{\gamma^2}{\pi} \lg m$$

$$\Pi W = \left(\tfrac{1}{2}\right)^m e^{-\frac{\gamma^2}{\pi} \lg m + \gamma\sqrt{\frac{2m}{\pi}}}$$

$$= \left(\tfrac{1}{2}\right)^m e^{-\frac{\gamma^2}{\pi}\lg m + \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}}\sqrt{2m} - \left(\sqrt{\frac{m}{2\lg m}}\right)^2} \cdot e^{+\frac{m}{2\lg m}}$$

$$\gamma\sqrt{\frac{\lg m}{\pi}} - \sqrt{\frac{m}{2\lg m}} = \xi$$

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{2} \frac{\int_0^\infty \gamma\, e^{-\frac{\gamma^2}{\pi}\lg m + \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}}\sqrt{2m}}\, d\gamma}{\int_0^\infty e^{-\frac{\gamma^2}{\pi}\lg m + \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}}\sqrt{2m}}\, d\gamma} =$$

~~jeśli $\gamma \lg m << \sqrt{m}$~~

~~$\bar{\gamma} = \sqrt{\frac{\pi}{2m}}$~~

pomijając drugi człon

$$= \frac{1}{2} \frac{\int_0^\infty \gamma\, e^{-\frac{\gamma^2}{\pi}\lg m}\, d\gamma}{\int_0^\infty e^{-\frac{\gamma^2}{\pi}\lg m}\, d\gamma} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2m}} \qquad \frac{\int_0^\infty x e^{-x^2} dx}{\int_0^\infty e^{-x^2} dx} = \sqrt{\frac{1}{2m}}$$

~~W log $\sum \frac{1}{2^m} \frac{m!}{\frac{m+\delta}{2}! \, \frac{m-\delta}{2}!}$~~

Wahrsch. dass y entweder in ... =

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{m=1}^{m} \frac{e^{-\frac{y^2}{2m}}}{\sqrt{m}}$$

$\frac{y^2}{2m} = x$

$m = \frac{y^2}{2x}$ $\sqrt{m} = \frac{y}{\sqrt{2x}}$

$dm = -\frac{y^2}{2x^2} dx$

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int e^{-x} x^{-5/2}$$

$S = k \lg N! -$ ~~[illegible]~~

$$-k \sum \left[n(\lg n - 1) + \frac{1}{2} \lg n \right]$$

$$= k \lg N! + kN - k \sum (n + \tfrac{1}{2}) \lg n$$

Angewandt auf räumliche Verteilung $\qquad n = \nu(1 \pm \delta)$

~~Maximalwert~~ , vermindert Hälfte + Hälfte −

$$\nu(1+\delta) \lg \nu(1+\delta) + \nu(1-\delta) \lg \nu(1-\delta)$$ im Vergleich zu $2\nu \lg \nu$

$$\nu \log \nu + \nu\delta - \frac{\nu\delta^2}{2} + \nu\delta \lg \nu + \nu\delta^2$$
$$- \frac{\nu\delta^2}{2} \qquad + \nu\delta^2$$

$$2\nu \lg \nu \quad + \nu\delta^2$$

also ist Entr. für diese ungleichförmige

Verteilung ~~[illegible]~~ kleiner, sie ist wahrscheinlicher

jedoch ist W extremal für $\delta = 0$

und $\int \delta W = 0$ aber $\int \delta^2 W = \delta^2$

$$\frac{\partial}{\partial\delta}\left[\nu(1+\delta)\lg\nu(1+\delta)+\nu(1-\delta)\lg\nu(1-\delta)\right]=0$$

$$\nu\lg[\nu(1+\delta)]+\nu-\nu\lg[\nu(1-\delta)]-\nu=\nu\lg\frac{1+\delta}{1-\delta}=0$$

$$2\nu\lg\nu\pm\delta\lg\nu+\nu\lg(1+\delta)+\nu\delta\lg(1+\delta)$$
$$+\nu\lg(1-\delta)-\nu\delta\lg(1-\delta)$$

$$\left.\begin{array}{l}\nu\frac{\nu}{1+\delta}+\nu\lg(1+\delta)+\frac{\nu\delta}{1+\delta}\\ -\frac{\nu}{1-\delta}-\nu\lg(1-\delta)+\frac{\nu\delta}{1-\delta}\end{array}\right\}=\frac{2\nu}{1-\delta}+\nu\lg\frac{1+\delta}{1+\delta}=0$$

$$\frac{2}{1-\delta}+\lg\frac{1+\delta}{1-\delta}=0$$

$$[1+\delta+\delta^2\ \ ]+2\left[\frac{\delta^2}{2}+\frac{\delta^3}{3}\cdots\right]=0$$

$$\delta^2=2\qquad\delta=\sqrt{2}$$

wenn man aber $\frac{1}{2}$ berücksichtigt:

$$(\nu+\nu\delta+\tfrac{1}{2})\lg\nu(1+\delta)+(\nu-\nu\delta+\tfrac{1}{2})\lg\nu(1-\delta)$$

$$\frac{\nu}{\ }\lg\nu(1+\delta)-\frac{\nu}{\ }\lg\nu(1-\delta)+\underbrace{\frac{\nu+\nu\delta+\frac{1}{2}}{1+\delta}-\frac{\nu-\nu\delta+\frac{1}{2}}{1-\delta}}=0$$

$$\left[\frac{1}{1+\delta+\frac{1}{2\nu}}-\frac{1}{1-\delta+\frac{1}{2\nu}}\right]\ \nu\lg\frac{1+\delta}{1-\delta}\qquad+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{1+\delta}-\frac{1}{1-\delta}\right)=0$$

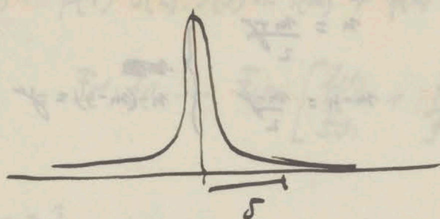
$$2\left(\frac{1}{1+\delta+\frac{1}{2\nu}}+\frac{1}{1-\delta+\frac{1}{2\nu}}\right)\ \frac{\delta^2}{2}\left(\frac{1}{1+\delta\cdots}-\frac{1}{1-\delta}\right)$$

$$2\nu\left[\delta+\frac{\delta^3}{3}\cdots\right]-\frac{\delta}{1-\delta^2}=0$$

$$2\nu\left[1+\frac{\delta^2}{3}\right]=\left[1+\delta^2\right]$$

$$2\nu-1=\delta^2\left(1-\frac{2\nu}{3}\right)$$

Allgemein: Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses als Funktion desselben



Wenn symmetrisch, so ist $\bar{\delta} = 0$

$\overline{\delta^2} > 0$

~~Wahrscheinli~~
mittlerer Wert der Wahrscheinlichkeit

$$\bar{W} = \frac{\int W^2(\delta)\, d\delta}{\int W(\delta)\, d\delta}$$

also durchaus nicht Wert welcher $\delta = 0$ entspricht
der Absoluten Wahrscheinlichkeit entspricht

z.B. $W(\delta) = e^{-\alpha\delta^2}$

$$\frac{\frac{1}{\pi}\int e^{-2\alpha\delta^2}\, d\delta}{\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int e^{-\alpha\delta^2}\, d\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad \text{entspricht} \quad \delta = \dots \sqrt{\alpha}$$

Somit ist natürlich auch mittlere Entropie ~~[illegible]~~ verschieden von maximaler Entropie

<u>m prób</u>

prawdop. $m-n(+)$, $n(-)$ $\frac{1}{2^m} \frac{m!}{m-n!\,n!}$ $n = \frac{m+\gamma}{2}$, $m-n = \frac{m-\gamma}{2}$ } $n-(m-n) = \gamma$

prawdop. nadmiaru dodatniego γ:

$$f(m,\gamma) = \frac{1}{2^m} \frac{m!}{\left(\frac{m+\gamma}{2}\right)!\left(\frac{m-\gamma}{2}\right)!}$$

prawdop. nadmiaru (przy n-tej próbie) ujemnego albo dodatniego, mniejszego lub równego γ:

$$\frac{m!}{2^m}\sum_{\alpha=-m}^{\alpha=\gamma} \frac{1}{\frac{m+\alpha}{2}!\;\frac{m-\alpha}{2}!} = F(m,\gamma)$$

P = prawdop. że nadmiar maksymalny w ciągu (przeciętnie wszystkich) m prób ~~bylo~~ był γ:

= Σ prawdop. że albo przy pierwszej próbie γ i przy żadnej następnej większa niż γ
albo przy pierwszej mniejsza niż γ, ale przy drugiej γ, i przy nast. $< \gamma$
albo przy pierwszej i drugiej mniejsza niż γ, ale przy trzeciej γ etc.

~~$\Sigma\; f(1,\gamma) + f(2,\gamma)\,\Sigma\, f\, \Gamma$~~

Prawdop. że po m próbach nadmiar nigdy nie był większy niż γ = $F(m,\gamma)$

~~$P(m,\gamma) = f(1,\gamma)\,F(m-1,\gamma) + f(2,\gamma)\,F(1,\gamma)\,F(m-2,\gamma) + f(3,\gamma)\,F(2,\gamma)\,F(m-3,\gamma)$ + ...~~ (above: $F(0,\gamma)$)

prawdop. że nadmiar przy n-tej próbie

$$P(m) = f(1)\,F(2).\,F(3)\dots F(m) + f(2)\,F(1)\,F(3)\,F(4)\dots F(m) + \dots$$

$$= F(1)\,F(2)\dots F(m)\left[\frac{f(1)}{F(1)} + \frac{f(2)}{F(2)} + \frac{f(3)}{F(3)} + \dots\right]$$

$m = 3$

$$f(3,y) = \frac{1}{64}\,\frac{3}{\frac{3+y}{2}!\,\frac{3-y}{2}!}$$

$f(3,-3) = \frac{1}{8}$

$f(3,-1) = \frac{3}{8}$

$f(3,+1) = \frac{3}{8}$

$f(3,+3) = \frac{1}{8}$

$f(4,3) = 0$

$F(1,1) = \frac{1}{2}$

$F(2,1) = \frac{3}{4}$

$F(3,1) = \frac{1}{2}$

$F(4,1) = \frac{11}{16}$

~~$1\,\frac{3}{4}\,\frac{7}{8}\left[\frac{1}{2} + 0 + \frac{\frac{3}{8}}{\frac{7}{8}}\right]$~~

$= \frac{3 \cdot 7}{4 \cdot 8} \cdot \frac{13}{2 \cdot 7}$ $\quad \frac{39}{64}$

$1 \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2}\left[\frac{1}{4} + 0 + \frac{\frac{3}{8}}{\frac{1}{2}}\right] = \frac{3}{8}$

$1 \cdot \frac{3}{4}\,\frac{1}{2} \cdot \frac{11}{16}\left[\frac{1}{4} + 0 + \frac{\frac{3}{8}}{\frac{1}{2}} + 0\right] = \frac{33}{128}$

~~$\frac{1}{2}\,\frac{11}{16}\left(\frac{39}{64} + \frac{3}{8}\right)\ \frac{3 \cdot 11}{2 \cdot 16 \cdot 8}\left(\frac{13}{8} + 1\right)$~~

$\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{7}{8} + \frac{1}{2}\,0 + 1\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{8} = \frac{1}{32}\left(9 + \frac{21}{2}\right)$

$= \frac{39}{64}$

$\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,0 + \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{8} = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{16} + \frac{1}{4}\right)$

$= \frac{21}{64}$

du lieu de $\frac{3}{8} = \frac{24}{64}$

Istotne maximum, tzn. jeśli wszystkie inne punkty niższe

$$f(m,y) = \frac{1}{2^m} \frac{m!}{\frac{m+y}{2}!\,\frac{m-y}{2}!}$$

prawdop. nieprzekroczenia, lub dodatniego ale mniejszego niż y:

$$\frac{m!}{2^m} \sum_{\alpha=-m}^{\alpha\leq y} \frac{1}{\frac{m+\alpha}{2}!\,\frac{m-\alpha}{2}!} = F(m,y)$$

prawdop. że maximum istotne się zdarzy $=y$ w ciągu prób od 1 .. do m

albo przy 1 albo przy 2 ... próbie ma wyjść y, a wszystkie inne razy nadwyżka być < y:

$$P(m,y) = \prod_{k=1}^{m} F(k,y) \cdot \sum_{k=1}^{m} \left\{ \frac{f(k,y)}{F(k,y)} \right\}$$

dla wielkich liczb m

$$f(m,y) = \sqrt{\frac{2}{m\pi}}\, e^{-\frac{y^2}{2m}}$$

$$F(m,y) = \sqrt{\frac{1}{2m\pi}} \int_{-\infty}^{y} e^{-\frac{y^2}{2m}}\, dy = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{2m\pi}} \int_{0}^{y} e^{-\frac{y^2}{2m}}\, dy$$

$$1 - \frac{y^2}{2m} + \frac{1}{2}\left(\frac{y^2}{2m}\right)^2 - \frac{1}{3!}\left(\frac{y^2}{2m}\right)^3 \dots$$

$$= \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{y}{\sqrt{2m}} - \left(\frac{y}{\sqrt{2m}}\right)^3 \frac{1}{3} + \left(\frac{y}{\sqrt{2m}}\right)^5 \frac{1}{2!\,5} \dots\right]$$

$$\frac{y}{\sqrt{2m}} = \xi$$

$$\frac{f(m,y)}{F(m,y)} = \frac{2\sqrt{\frac{2}{m\pi}}\, e^{-\xi^2}}{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[\xi - \frac{\xi^3}{3.1!} + \frac{\xi^5}{5.2!} - \dots\right]}$$

< 1

o ile $\frac{y}{\sqrt{2m}}$ małe

zatem w obrębie mittlere Schwankung

$$\frac{f(m,y)}{F(m,y)} = 2\sqrt{\frac{2}{m\pi}}\, e^{-\xi^2}\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[\xi - \frac{\xi^3}{3} + \dots\right] + \frac{4}{\pi}\left[\xi - \xi^3\right]^2 - \frac{8}{\pi\sqrt{\pi}}\left[\xi - \dots\right]^3 \dots\right]$$

$$= 2\sqrt{\frac{2}{m\pi}}\, e^{-\xi^2}\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\xi + \frac{4}{\pi}\xi^2 + \left(\frac{2}{3\sqrt{\pi}} - \frac{8}{\pi\sqrt{\pi}}\right)\xi^3 \dots\right]$$

$$\sum \frac{f}{F} = \int_0^m \sqrt{\frac{2}{m\pi}}\, e^{-\frac{y^2}{2m}}\left[1 - \frac{2y}{\sqrt{2m\pi}} + \frac{4y^2}{2m\pi} - \quad\right] dm$$

$m = \frac{1}{\mu^2}$ $\quad dm = -\frac{2}{\mu^3}\,d\mu$

$\frac{1}{\sqrt{m}} = \mu$

$$= -\int_\infty \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \mu\, e^{-\frac{y^2\mu^2}{2}}\left[1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, y\mu + \frac{2}{\pi}y^2\mu^2 \dots\right]\frac{2}{\mu^3}\,d\mu$$

$\frac{y^2\mu^2}{2} = x^2 \quad \mu^2 = \frac{2x^2}{y^2} \quad \mu = \frac{x}{y}\sqrt{2} \quad \frac{d\mu}{\mu^2} = \frac{dx\,\frac{\sqrt{2}}{y}}{2x^2}\cdot y^2 = \frac{y\,dx}{\sqrt{2}\cdot x^2}$

$x = \frac{y\mu}{\sqrt{2}} = \frac{y}{\sqrt{2m}}$

$$= \int_{\frac{y}{\sqrt{2m}}}^{\infty} 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \frac{y\,dx}{x^2\sqrt{2}}\, e^{-x^2}\left[1 - \frac{2x}{\pi} + \frac{4x^2}{\pi^2} \dots\right]$$

$$= \frac{2y}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{y}{\sqrt{2m}}}^{\infty} \frac{e^{-x^2}\,dx}{x^2} - \frac{4y}{\pi\sqrt{\pi}}\int_{\frac{y}{\sqrt{2m}}}^{\infty} x\, e^{-x^2}\,dx + \frac{8y}{\pi^2\sqrt{\pi}}\int_{\frac{y}{\sqrt{2m}}}^{\infty} x^3 e^{-x^2}\,dx \dots$$

Natomiast dla dużych $\frac{\mu}{\sqrt{2m}}$:

$$\frac{f}{F} = \frac{\sqrt{\frac{2}{m\pi}}\, e^{-\frac{\mu^2}{2m}}}{1 - \frac{e^{-\frac{\mu^2}{2m}}}{2\frac{\mu}{\sqrt{2m}}\sqrt{\pi}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{2}{m\pi}}\, e^{-\frac{\mu^2}{2m}}$$

$$J = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^x = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\Phi$$

$$= \frac{1}{2}\left(1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}}\right.$$

$$= \frac{1}{2}\left[1 - \left(1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \cdots\right)\right]$$

$$= \frac{1}{2}\frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}}$$

$$\sum \frac{f}{F} = \frac{1}{2}\int_0^m \sqrt{\frac{2}{m\pi}}\, e^{-\frac{\mu^2}{2m}}\, dm$$

$$\frac{\mu^2}{2m} = x$$

$$m = \frac{\mu^2}{2x} \qquad \frac{1}{m} = \frac{2x}{\mu^2}$$

$$dm = -\frac{\mu^2}{2x^2}\, dx$$

$$= \frac{1}{2}\int_{\frac{\mu^2}{2m}}^\infty \frac{2\sqrt{x}}{\mu\sqrt{\pi}}\, e^{-x}\, \frac{\mu^2}{2x^2}\, dx$$

$$= \frac{\mu}{2\sqrt{\pi}}\int_{\frac{\mu^2}{2m}}^\infty e^{-x}\, x^{-3/2}\, dx$$

$$x = \xi^2$$

$$dx = 2\xi\, d\xi$$

$$\frac{\mu^2}{2m} = \xi^2$$

$$m = \frac{\mu^2}{2\xi^2}$$

$$dm = -\frac{\mu^2}{\xi^3}\, d\xi$$

$$= \frac{\mu}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{\mu}{\sqrt{2m}}}^\infty \frac{e^{-\xi^2}}{\xi^2}\, d\xi$$

$$\int_\alpha^\infty \frac{e^{-x^2}dx}{x^2} = -\frac{1}{x} e^{-x^2}\Big/_\alpha - 2\int_\alpha^\infty e^{-x^2}dx$$

$$= \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha^2} - 2\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^\alpha e^{-x^2}dx\right) = \frac{e^{-\alpha^2}}{\alpha} - \sqrt{\pi} + \underbrace{\sqrt{\pi}\,\Phi(\alpha)}_{\sqrt{\pi} - \frac{e^{-\alpha^2}}{\alpha}\left(1 - \frac{1}{2\alpha^2} + \frac{3}{(2\alpha^2)^2}\right)}$$

$$\neq \frac{e^{-\alpha^2}}{2\alpha^3}\left[1 - \frac{3}{2\alpha^2}\right]$$

$$\Sigma \frac{f}{\xi} = \frac{\mu}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\frac{\mu^2}{2m}}}{2\frac{\mu^3}{2m\sqrt{2m}}} = \sqrt{\frac{2m}{\pi}}\frac{m}{\mu^2} e^{-\frac{\mu^2}{2m}}\left[1 - \frac{3m}{\mu^2}\right]$$

$$\lg \prod_{k=1}^m F(k,\mu) = \sum_{k=1}^m \lg F(k,\mu) = \sum_{k=1}^m \lg\underbrace{\left[1 - \frac{e^{-\frac{\mu^2}{2k}}}{\mu}\sqrt{\frac{k}{2\pi}}\right]}$$

$$= \sum_{k=1}^m -\sqrt{\frac{k}{2\pi}}\frac{e^{-\frac{\mu^2}{2k}}}{\mu} = \frac{-1}{2\sqrt{\pi}}\int_0^m \frac{e^{-\frac{\mu^2}{2k}}}{\frac{\mu}{\sqrt{2k}}}dk \qquad \frac{\mu^2}{2k} = \xi^2$$

$$k = \frac{\mu^2}{2\xi^2}$$

$$= +\frac{\mu^2}{2\sqrt{\pi}}\int_\infty^{\frac{\mu}{\sqrt{2m}}} \frac{e^{-\xi^2}}{\xi^4}d\xi \qquad dk = -\frac{\mu^2}{\xi^3}d\xi$$

$$\int_\alpha^\infty \frac{e^{-x^2}dx}{x^4} = -\frac{e^{-x^2}}{3x^3}\Big/_\alpha - \frac{2}{3}\int_\alpha \frac{e^{-x^2}}{x^2}dx \neq \frac{e^{-\alpha^2}}{3\alpha^3} - \frac{2}{3}\frac{e^{-\alpha^2}}{2\alpha^3}\left[1 - \frac{3}{2\alpha^2}\right] \neq \frac{e^{-\alpha^2}}{2\alpha^5}$$

$$\lg \Pi = -\frac{\mu^2}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-\frac{\mu^2}{2m}}}{2\mu^5}(2m)^{5/2} = -m\sqrt{\frac{2m^3}{\pi}}\frac{e^{-\frac{\mu^2}{2m}}}{\mu^3}$$

$$P(m,y) = \sqrt{\frac{2m}{\pi}}\,\frac{m}{y^2}\, e^{-\frac{y^2}{2m}}\; e^{\left[-\sqrt{\frac{2m}{\pi}}\frac{m^2}{y^3} e^{-\frac{y^2}{2m}}\right]}\left[1-\frac{3}{2}\frac{m}{y^2}\right]$$

$$\frac{y^2}{2m} = \xi^2$$

$$dy = d\xi \cdot \sqrt{2m}$$

$$\int_0^{+\infty} P(m,y)\, dy = \sqrt{\frac{m}{\sqrt{\pi}}}\int_0^{+\infty} \frac{e^{-\xi^2}}{\xi^2}\, e^{\left(-\frac{m}{2\sqrt{\pi}}\frac{e^{-\xi^2}}{\xi^3}\right)} d\xi \left[1-\frac{3}{2\xi^2}\right]$$

$$\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \quad \frac{\xi^2}{2}$$

$$\frac{d}{dx}\left[e^{-\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}}\right] = \left[2\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^2} + 3\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^4}\right] e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}$$

$$x e^{-\beta x} \; dx$$

$$e^{-\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}}\Bigg|_0^\infty = \int_0^\infty \frac{\alpha e^{-x^2}}{x^2}\left(2+\frac{3}{x^2}\right) e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}\, dx = 1$$

$$\int_0^1 \alpha e^{-\alpha\beta}\, d\alpha = -\frac{\alpha e^{-\alpha\beta}}{\beta} - \frac{e^{-\alpha\beta}}{\beta^2}$$

$$2\int x^2 e^{-x^2} e^{-\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}} dx = -e^{-x^2} x\, e^{-\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}} + \int e^{-x^2}\left\{e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}} - x e^{-x^2}\left(-\frac{2\alpha e^{-x^2}}{x^3} - \frac{3e^{-x^2}}{x^4}\right) e^{\dots}\right\}$$

$$\int_0^\infty \frac{e^{-x^2}}{x^2} e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}} dx = \frac{1}{2\alpha} - \frac{3}{2}\int_0^\infty \frac{e^{-x^2}}{x^4} e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}} dx$$

w tej całce tylko wartości gdzie $x^2 + \alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}$ nie są zbyt duże, otóż wartość

$5x^4 - 2\alpha x e^{-x^2} = 0$

$\frac{e^{-x^2}}{x^3} = \frac{5}{2\alpha}$ więc dla dużych jeśli $\alpha = \infty$!

$$\int \frac{e^{-x^2} e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}}{x^4} dx = \frac{1}{\alpha}\int \frac{e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}}{x^3}\left[1 - \frac{3}{2}\frac{2}{x^2} + \left(\frac{3}{2}\right)^2\frac{2}{x^4} - \left(\frac{3}{2}\right)^3\frac{4}{x^6}\cdots\right] dx$$

zatem $\frac{1}{x^4} \ll \frac{1}{x^2}$

zatem

$$\int_0^\infty \frac{e^{-x^2}}{x^2} \mp \frac{1}{2\alpha}$$

zatem $\int_0^\infty P(m,y)\, dy \mp \frac{m}{\sqrt{2}} \cdot \frac{2\sqrt{\pi}}{2m} \mp 1$?

$$\frac{d}{dx}\left[x^2 e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}\right] = 3x^2 e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}} + 6\alpha e \cdot x e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}} + 9\alpha e \frac{e}{x}$$

maximum $\xi = \frac{\xi^2}{\sqrt{2m}}$

$$2\xi e^{-\xi^2} - 2\xi^3 e^{-\xi^2} - \frac{m}{2\sqrt{\pi}} \xi^2 e^{-\xi^2}\left[-2\xi e^{-\xi^2} - \frac{3e^{-\xi^2}}{\xi^4}\right] = 0$$

$$2(1-\xi^2) = -\frac{m}{\sqrt{\pi}}\left(1 + \frac{3}{2\xi^5}\right) e^{-\xi^2} \cdot \xi$$

$1 < \xi$

~~Teď jde o to jen o toto přiblížení, není já vážné!~~ ?

max. $y e^{-\alpha y} = e^{-\alpha y}(1-\alpha y) = 0$

$y = \frac{1}{\alpha}$

$$\frac{e^{-\xi^2}}{\xi^3} = \frac{2\sqrt{\pi}}{m} \qquad \xi \gg 1$$

$$\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3} = y$$

$$+\frac{2\alpha e^{-x^2}}{x^2} + \frac{3\alpha e^{-x^2}}{x^4} = -\frac{dy}{dx}$$

$$\left[2x + \frac{3}{x}\right] dx = -\frac{dy}{y}$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}}{x^2}\right) = \left[-\frac{2}{x^3} + \frac{2\alpha e^{-x^2}}{x^4} + \frac{3\alpha e^{-x^2}}{x^6}\right] e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}$$

$$\int\left[\frac{e^{-x^2}}{x^4} + \frac{3}{2}\frac{e^{-x^2}}{x^6}\right] e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}} dx = \frac{1}{\alpha}\int \frac{1}{x^3} e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}} dx$$

$$\int\left[\frac{e^{-x^2}}{x^6} + \frac{3}{2}\frac{e^{-x^2}}{x^8}\right] -- \quad = \frac{1}{\alpha}\int \frac{2}{x^5}$$

$$\int \quad x^8 \quad x^{10} \qquad = \frac{1}{\alpha}\int\frac{3}{x^7}$$

$$\int_0^\infty \frac{e^{-x^2} e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}}{x^n} dx = \int \frac{e^{-\left(x^2 + \frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}\right)}}{x^n} dx$$

max

$$2x - \frac{3\alpha e^{-x^2}}{x^4} - 2x \frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3} = 0$$

$$\left(\frac{3}{x^2} + 2\right) \alpha \frac{e^{-x^2}}{x^3} = 2$$

Jeżeli α bardzo duże, x duże

$$\frac{e^{-x^2}}{x^3} = \frac{1}{\alpha}$$

$$\alpha = \frac{m}{2\sqrt{\pi}} = \text{rzędu } 10^{20} ?$$

$$+x^2 + 3\lg x = 20 \cdot 2\cdot 3 \ldots$$

$$= 46$$

$$x = 6 - 7$$

$$x \neq \sqrt{\lg \alpha}$$

w tym punkcie jest

$$\frac{e^{-(1+x^2)}}{x^2}$$

$$e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}} = 2$$

$$\lg z = -\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}$$

$$\frac{dz}{z} = \alpha e^{-x^2} \left(\frac{2}{x^2} + \frac{3}{x^4}\right) dx$$

$$= \alpha \lg z \cdot \left(2x + \frac{3}{x}\right) dx$$

$$\neq \int_{x_m}^\infty \frac{e^{-x^2}}{x^n} dx = \frac{e^{-x_m^2}}{2 x_m^{n+1}} =$$

$$= \frac{x_m^3}{\alpha\left(2 + \frac{3}{x_m^2}\right) x_m^{n+1}}$$

$$= \frac{1}{2\alpha} \cdot \frac{x_m^2}{x_m^n + \frac{3}{2} x_m^{n-2}}$$

$$\frac{J_1}{J_2} = x_m = \sqrt{\lg \alpha}$$

$$\frac{d}{dx}\left(e^{-\alpha\frac{e^{-\beta x^2}}{x^3}}\right)dx = \left[2\alpha\beta\frac{e^{-\beta x^2}}{x^2} + 3\alpha\frac{e^{-\beta x^2}}{x^4}\right]e^{-\alpha\frac{e^{-\beta x^2}}{x^3}}$$

$$f(\alpha,\beta) = \int_0^\infty \frac{e^{-\beta x^2} e^{-\alpha\frac{e^{-\beta x^2}}{x^3}}}{x^2}dx = \frac{1}{2\alpha\beta} - \frac{3}{2\beta}\int_0^\infty \frac{e^{-\beta x^2} e^{-\alpha\frac{e^{-\beta x^2}}{x^3}}}{x^4}dx$$

$$f(\alpha,1) = \int \frac{e^{-x^2} e^{-\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}}}{x^2}dx = \int_0^\infty \frac{e^{-\beta x^2} e^{-\frac{\alpha e^{-\beta x^2}}{\beta\sqrt{\beta}}}}{x^2\sqrt{\beta}}dx = \frac{1}{\sqrt{\beta}} f\left(\frac{\alpha}{\beta\sqrt{\beta}},\beta\right)$$

$$m! = \left(\frac{m}{e}\right)^m\sqrt{2m\pi}$$

$$\frac{\int P(m,y)\, y\, dy}{\int P(m,y)\, dy} = \sqrt{2m}\,\frac{\int_0^\infty \frac{e^{-\left(x^2+\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^2}\right)}}{x}dx}{\int_0^\infty \frac{e^{-\left(x^2+\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^2}\right)}}{x^2}dx} \qquad \alpha = \frac{m}{2\sqrt{\pi}}$$

$$\bar{y} = \sqrt{4m\,2\lg\left(\frac{m}{2\sqrt{\pi}}\right)}$$

$\beta x^2 = \xi^2$

$$\int_0^\infty \frac{e^{-\beta x^2} e^{-\alpha\frac{e^{-\beta x^2}}{x^3}}}{x^2}dx = \sqrt{\beta}\int \frac{e^{-\xi^2} e^{-\frac{\alpha\sqrt{\beta^3}\, e^{-\xi^2}}{\xi^3}}}{\xi^2}d\xi$$

$$e^{\frac{\bar{y}^2}{2}} = \left(\frac{m}{2\sqrt{\pi}}\right)^m$$

$$f_2(\alpha,\beta) = \frac{1}{2\alpha\beta} - \frac{3}{2\beta} f_4(\alpha\sqrt{\beta^3},\beta)$$

$$\int_x^\infty e^{-x^2}dx \neq \frac{e^{-x^2}}{2x}(1 - \ldots \qquad \int_x^\infty e^{-\alpha x^2}dx = \frac{e^{-\alpha x^2}}{2\alpha x}$$

$$\int_x^\infty \frac{e^{-x^2}}{x^n}dx \neq \frac{e^{-x^2}}{2x^{n+1}}$$

$$\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3} = z$$

$$\int \frac{\alpha e^{-x^2}}{x^2}\cdot e^{-\frac{\alpha e^{-x^2}}{x^3}}dx \qquad \alpha e^{-x^2}\left[-\frac{2x}{x^2} - \frac{3x}{x^4}\right] = dz$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{p}}\right) - \frac{\partial L}{\partial p} = -\frac{\partial U}{\partial p} - \frac{\partial F}{\partial \dot{p}} + \mu P$$

$$\frac{d}{dt}\left(p\frac{\partial L}{\partial \dot{p}}\right) - \dot{p}\frac{\partial L}{\partial \dot{p}} - p\frac{\partial L}{\partial p} = -p\frac{\partial U}{\partial p} - p\frac{\partial F}{\partial \dot{p}} + pP$$

$$L = \alpha_1 \dot{p}_1^2 + \alpha_2 \dot{p}_2^2 + \cdot$$

$$\frac{d}{dt}(\alpha \cdot 2a\dot{\alpha}) - 2a\dot{\alpha}^2 = \cdot F\alpha - \frac{1}{\beta}\underbrace{\alpha\dot{\alpha}}_{\frac{1}{2}(\dot{\alpha^2})} - \alpha\frac{\partial U}{\partial \alpha}$$

$$\frac{1}{2\beta}\frac{d}{dt}(\alpha^2) = F\alpha + \underbrace{2a\dot{\alpha}^2}_{2L} - \underbrace{\alpha\frac{\partial U}{\partial \alpha}}_{2U}$$

$$\overline{\alpha^2} = 4\beta t\left(L - \frac{\int U dt}{t}\right)$$

$$\overline{\xi} = \sqrt{2Dt}$$

$$\overline{\xi^2} = 2Dt$$

$$W(\xi)_t d\xi = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, \alpha = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi$$

$$D = \frac{H\theta}{6\pi\mu a N} = kB$$

bu ist

$$W(\xi, t)\, d\xi = \int_{\alpha=-\infty}^{+\infty} W(\alpha, t_1)\, d\alpha\, W(\xi-\alpha, t-t_1)\, d\xi$$

$$\int e^{-\frac{\alpha^2}{4D\tau}} e^{-\frac{(\xi-\alpha)^2}{4D(t-\tau)}} d\alpha = \int e^{-\frac{1}{4D}\left\{\alpha^2\frac{t}{\tau(t-\tau)} - \frac{2\xi\alpha}{t-\tau} + \frac{\xi^2}{t-\tau}\right\}} d\alpha =$$

$$= e^{\frac{\frac{4\,[\text{crossed out}]\,\xi^2}{16 D^2 (t-\tau)^2}}{\frac{1}{D}\frac{t}{\tau(t-\tau)}}} \sqrt{\frac{4D\pi\tau(t-\tau)}{t}}\; e^{-\frac{\xi^2}{4D(t-\tau)}}$$

$$= 2\sqrt{\frac{D\tau(t-\tau)\pi}{t}}\; e^{\frac{[\text{crossed out}]\,\tau\,\xi^2}{4D(t-\tau)t} - \frac{\xi^2}{4D(t-\tau)}}$$

$$\frac{\xi^2}{4D(t-\tau)}\,\frac{\tau - t}{t} = -\frac{\xi^2}{4Dt}$$

$$W(\xi, t)\,d\xi = \frac{1}{4\sqrt{\pi}\,D\sqrt{\tau(t-\tau)}}\; 2\sqrt{\frac{D\tau(t-\tau)}{t}}\; e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi}\sqrt{Dt}}\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}$$

<u>Słusznie</u>

Wydaje się że tylko dokładnie, o ile X odpowiada ~~stosowanej: dla~~ $\xi \gg BXt$? do przejść średniej wartości ?

Przy istnieniu siły: $X = -\frac{\partial U}{\partial x}$, powodującej ruch $B\bar{X}$, przyjdzie dla krótkich ~~[illegible] $\sqrt{2Dt} \gg BXt$, więc $t \ll \frac{2D}{(BX)^2}$~~ interwałów:

$$W(\xi, t)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(\xi - BXt)^2}{4Dt}}\, d\xi$$

w razie dyskusji poprawki wymagającego jednostajnego opadania i ruchów Br., aż do chwili gdy dno osiągnęły

~~Wydaje się identyczne [illegible]~~ ~~$W(\xi, t)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{\xi^2 - 2\xi B_{[illegible]} t}{4Dt}}\, d\xi$~~

po dłuższym czasie

$$W(\xi, t)\,d\xi = \iiint_{-\infty}^{+\infty} W(\alpha_1, \tau_1)\,d\alpha_1 \cdot W((\alpha_2 - \alpha_1), \tau_2 - \tau_1)\,d\alpha_2\; W(\alpha_3 - \alpha_2, \tau_3 - \tau_2)\,d\alpha_3 \ldots W(\xi - \alpha_{n-1}, t - \tau_{n-1})\,d\xi$$

$$= J_n(\xi, t)$$

$$J_n(\xi, t) = \int_{\alpha_{n-1} = -\infty}^{+\infty} J_{n-1}(\alpha_{n-1}, \tau_{n-1})\,d\alpha_{n-1}\; W(\xi - \alpha_{n-1}, t - \tau_{n-1})\,d\xi$$

$$= J_{n-1}(\xi, \tau_{n-1}) + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 J_{n-1}}{\partial \xi^2}(\xi, \tau_{n-1}) \cdot (\xi - \alpha_{n-1})^2\, W(\xi - \alpha_{n-1}, t - \tau)$$

$$+ \frac{\partial^2 J_{n-1}}{\partial \xi^2}\, 2D(t - \tau_{n-1})$$

W razie opadania pod wpływem elektrości zatem

$$\overline{\xi^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(\xi - B\mu t)^2}{4Dt}} \cdot \xi^2 d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(\xi - B\mu t)^2}{4Dt}} d\xi} \qquad \frac{\xi - B\mu t}{\sqrt{4Dt}} = \eta$$

$$= \frac{\int e^{-\eta^2}(\eta\sqrt{4Dt} + B\mu t)^2 d\eta}{\int e^{-\eta^2} d\eta} = 4Dt \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2}\eta^2 d\eta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta} + ~~4B\mu t\sqrt{Dt}\int \eta e^{-\eta^2} d\eta~~ + B^2\mu^2 t^2$$

$$\overline{\xi^2} = 2Dt + B^2\mu^2 t^2$$ więc dla krótkich czasów istotnie $\overline{\xi^2} = 2Dt$

tym czasem dla długich $\xi = B\mu t$

W ogólnym wypadku, biorąc wszystkie czasy $\tau_1 = \tau_2 - \tau_1 = \tau_3 - \tau_2 = \dots$ $t - \tau_n$ równe $= \tau$

$n\tau = t$

$$W(\xi, t)\, d\xi = \int \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}}\right]^n e^{-\frac{1}{4D\tau}\left\{[\alpha_1 - \beta f(\alpha_1)\tau]^2 + [\alpha_2 - \alpha_1 - \beta f(\alpha_2)\tau]^2 + [\alpha_3 - \alpha_2 - \beta f(\alpha_3)\tau]^2 + \dots + [\xi - \alpha_{n-1} - \beta f(\xi)\tau]^2\right\}} d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_{n-1}\, d\xi$$

W razie ich sprężyst: stawiając $f(\alpha_n) = \alpha_n$

$$W(\xi, t) = \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\right]^n \int e^{-\frac{1}{4D\tau}\left\{\alpha_1^2(1-\beta\tau)^2 + [\alpha_2(1-\beta\tau) - \alpha_1]^2 + [\alpha_3(1-\beta\tau) - \alpha_2]^2 + \dots\right\}} d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\xi$$

$$= (1-\beta\tau)^2[\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \dots \alpha_n^2] + [\alpha_1^2 + \dots \alpha_{n-1}^2] - 2(1-\beta\tau)[\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \dots \alpha_{n-1}\alpha_n]$$

$$\int e^{-\frac{1}{4D\tau}\left\{\alpha_1^2\xi_1^2+(\alpha_2\varepsilon-\alpha_1)^2+(\alpha_3\varepsilon-\alpha_2)^2+\dots(\alpha_n\varepsilon-\alpha_{n-1})^2\right\}}d\alpha_1 \dots d\alpha_n$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4D\tau}\left\{\alpha_1^2(\xi_1^2+1)-2\varepsilon\alpha_1\alpha_2+\alpha_2^2\varepsilon^2+(\quad)^2\right\}} d\alpha_1 =$$

$$=\sqrt{\frac{\pi\cdot 4D\tau}{1+\varepsilon^2}}\, e^{\frac{4\varepsilon^2\alpha_2^2}{4(\varepsilon^2+1)4D\tau}-\varepsilon^2\alpha_2^2\dots}$$

$$=2\sqrt{\frac{\pi D\tau}{1+\varepsilon^2}}\int e^{-\frac{1}{4D\tau}\left\{\frac{\alpha_2^2\cdot\varepsilon^4}{1+\varepsilon^2}+(\alpha_3\varepsilon-\alpha_2)^2+\dots\right\}} d\alpha_2$$

?

$$=e^{+\beta\tau\delta(\alpha_1^2+\alpha_2^2\dots\alpha_n^2)}\; e^{2(1-\beta\tau)\overbrace{\left[(\alpha_1^2+\alpha_2^2\dots\alpha_n^2)-(\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_{n-1}\alpha_n)\right]}^{\varepsilon}-\alpha_n^2}$$

$$\int e^{2\varepsilon\left[\alpha_1^2-\alpha_1\alpha_2+\alpha_2^2-\alpha_2\alpha_3+\alpha_3^2-\dots\right]} d\alpha_1\, d\alpha_2\dots$$

$$e^{2\varepsilon\left[\frac{\alpha_2^2}{4}+\alpha_2^2-\dots\right.}$$

$$=A\int e^{\varphi(\varepsilon,\tau)\alpha_{n-1}^2+(\varepsilon\xi-\alpha_{n-1})^2} d\alpha_{n-1}$$

Teraz będzie po prostu: $W(\xi)\,d\xi=\frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}}\, e^{-\frac{(\xi-\xi_0)^2}{4D\tau}-\chi\xi_0^2}\,d\xi$

Ruchy przyjmujące przyczynę równowagi ξ_0:

$$f(\alpha_n)=\overbrace{\alpha_n-\xi_0}^{\eta_n}$$

$$\int e^{-\frac{1}{4D\tau}\left\{\left[\alpha_1-\beta\tau(\alpha_1-\xi_0)\right]^2+\left[\alpha_2-\alpha_1-\beta\tau(\alpha_2-\xi_0)\right]^2+\left[\alpha_3-\alpha_2-\beta\tau(\alpha_3-\xi_0)\right]^2+\dots\right.} d\alpha_1\, d\alpha_2\dots$$

~~$=[\dots]^2+[\dots]^2+[\alpha_3-\alpha_2+\beta\tau\,\xi_0]^2+\dots$~~

$$=\int e^{-\frac{1}{4D\tau}\left\{\left[\eta_1+\xi_0-\beta\tau\eta_1\right]^2+\left[\eta_2-\eta_1-\beta\tau\eta_2\right]^2+\left[\eta_3-\eta_2-\beta\tau\eta_3\right]^2+\dots\right.}$$

$$W(\xi,t)=A\, e^{\varphi(t)\xi^2-\chi(t)\xi_0^2}\, d\xi$$

Przy wystąpieniu częściowo płaskiej ściany:

$$W(\xi)\,d\xi = A\left\{e^{-\frac{(\xi+BXt)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(2\xi_0+\xi+BXt)^2}{4Dt}}\right\}d\xi$$

? Albo też tylko pewną część ??

$$A\int_{-\xi_0}^{\infty}\left[e^{-\frac{(\xi+BXt)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(2\xi_0+\xi+BXt)^2}{4Dt}}\right]d\xi = 1$$

$$A = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}$$

$$\frac{\xi + BXt}{\sqrt{4Dt}} = \eta$$

$$\sqrt{4Dt}\left\{\int_{-\frac{\xi_0+BXt}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty} e^{-\eta^2}\,d\eta + \int_{\frac{\xi_0+BXt}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty} e^{-\eta^2}\,d\eta\right\}$$

$$\int_{-\frac{\xi_0+BXt}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty} = \int_{-\infty}$$

$$e^{-\frac{(BX)^2 t}{4D}}\left[e^{-\frac{BX\xi}{2D}} + e^{\frac{BX(2\xi_0+\xi)}{2D}}\right]d\xi$$

$$\frac{2D}{BX}\left[e^{-\frac{BX\xi}{2D}} + e^{\frac{BX(2\xi_0+\xi)}{2D}}\right]d\xi$$

$$\frac{e^{-\eta^2}}{2\eta} \qquad e^{-\frac{B^2X^2 t}{4D}} \quad \frac{2\sqrt{4Dt}}{BX}\cdot\sqrt{4Dt}\cdot A = 1$$

To nie może być prawdą! bo by z czasem $W(\xi)$ malało

Między dwiema ścianami:

$$W(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(2a+\xi)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(2b+2a+\xi)^2}{4Dt}} + \dots + e^{-\frac{(2b-\xi)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(2a+2b-\xi)^2}{4Dt}} + \dots\right]$$

$$\int_{-a}^{+b} W(\xi)\,d\xi = \int_{-a}^{+b} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} + \int_{a}^{2a+b} + \int_{2b+a}^{3b+2a} + \dots$$

$$\int_{2b+a}^{b} - \int_{2b+3a}^{2a+b} \qquad = \int_{-\infty}^{+\infty} = 1 \;..\; \text{słusznie}$$

Jeśli po prostu $W(\xi) d\xi = A e^{-\frac{(\xi + \mathfrak{D}Xt)^2}{4Dt}} d\xi$

$\frac{4D}{\mathfrak{D}X} A e^{-\frac{\mathfrak{D}X}{4D}t} = 1$ dla lim $t \to \infty$ $\frac{D}{B} = k$

$W(\xi) d\xi = \frac{\mathfrak{D}X}{4D} e^{-\frac{\mathfrak{D}X\xi}{2D}} d\xi$

$= \frac{X}{4k} e^{-\frac{X\xi}{2k}} d\xi$

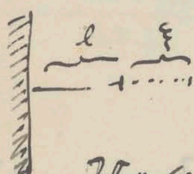
$\xi > l$

Ruch Browna blisko ściany

$W(\xi) d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(2l+\xi)^2}{4Dt}} \right] d\xi$ $2l + \xi = \eta$

$\int_{-l}^{\infty} W(\xi) d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left[\int_{-l}^{\infty} + \int_{+l}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} \right] d\xi$

$\underbrace{}_{+l}$ $= \int^{-l} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi$ $= \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} = 1$ (stimmt)



$\overline{\xi^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} + 4l^2 \int_{+l}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} - 4l \int_{+l}^{\infty} \xi e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} + \int_{+l}^{\infty} \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}$

W rzeczywistości zupełnie byłoby: Nie mówię ?

$W(x, x_0, t) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi t D}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4tD}} \cdot e^{-\frac{\mu}{2D}(x-x_0)} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4tD}} \cdot e^{\frac{\mu}{2D}(x+x_0)} \right]$

Większe $\overline{x^2}$!

$\overline{\xi^2} = 2Dt - 2l e^{-\frac{l^2}{4Dt}} \sqrt{Dt} + 4l^2 \int_{l}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi$

$\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$

$\frac{\int \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi}{\int e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi} = \frac{1}{2} 4Dt = \frac{\int x^2 e^{-x^2} dx}{\int e^{-x^2} dx} \cdot 4Dt$

$$p_n(x)\,dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_{n-1}(z)\, p_1(x-z)\, dz$$

$$p_n(x) = -\int_{-\infty}^{+\infty} p_1'(y)\, dy \int_0^{x-y} p_{n-1}(z)\, dz \qquad p_1'(-y) = -p_1'(+y)$$

$$= \int_0^{\infty} p_1'(y)\, dy \left[\int_0^{x+y} - \int_0^{x-y} p_{n-1}(z)\, dz\right]$$

$$p_1(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(\alpha) \cos q(x-\alpha)\, d\alpha$$

$$-p_2(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} dq \int_0^{\infty} p_1'(y)\, dy\; p_1(\alpha)\, d\alpha\; \frac{\sin q(x+y-\alpha) - \sin q(x-y-\alpha)}{q}$$

$$p_n(x) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} p_1(\alpha)\; p_{n-1}(\alpha)\; \underbrace{\cos q(x-z-\alpha)\, \cos q(z-\alpha)}\, d\alpha\, dq\, dz$$

$$[\cos q(x-2\alpha) + \cos q(x-2z)]\; dz$$

$$= \frac{1}{\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(\alpha) \cos q(z-\alpha)\, d\alpha \,.\, \int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} p_{n-1}(\alpha) \cos q(x-z-\alpha)\, d\alpha\right]$$

$$W_1(x\tau)^{dx} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau D}}\, e^{-\frac{(x-\beta x\tau)^2}{4\tau D}}\, dx = \frac{(1-\beta\tau)}{2\sqrt{\pi\tau D}}\, e^{-\frac{x^2(1-\beta\tau)^2}{4\tau D}}\, dx.$$

$$W_2(x,2\tau)\,dx = \int_{\alpha=-\infty}^{+\infty} W(\alpha,\tau)\,d\alpha\; W_1(x-\alpha,\tau)\,dx$$

$$= \frac{1}{(2\sqrt{\pi\tau D})}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(x-\alpha)^2\frac{(1-\beta\tau)^4}{(4\tau D)}}\, d\alpha\, dx$$

$$= \frac{dx}{(2\sqrt{\pi\tau D})^2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left[\alpha^2+(x-\alpha)^2\right]\frac{(1-\beta\tau)^2}{4\tau D}} \cdot d\alpha$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2-2\alpha x+2\alpha^2)\frac{(1-\beta\tau)^2}{4\tau D}}\, d\alpha$$

$$e^{-x^2\frac{(1-\beta\tau)^2}{4\tau D}}\; e^{\frac{(1-\beta\tau)^2}{4\tau D}\frac{x^2}{2}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\frac{(1-\beta\tau)^2}{2\tau D}}}$$

$$= e^{-\frac{x^2(1-\beta\tau)^2}{4\tau D}\cdot\frac{1}{2}} \cdot \frac{\sqrt{2\tau D.\pi}}{1-\beta\tau}$$

$$W_2(x;2\tau) = \frac{(1-\beta\tau)}{2\sqrt{2}\sqrt{\pi\tau D}.}\, e^{-\frac{x^2(1-\beta\tau)^2}{4\tau D}\cdot\frac{1}{2}}$$

Jeśli się przyjmie prawo elementarne $W(x\tau) = \frac{1-\beta\tau}{2\sqrt{\pi\tau D}} e^{-\frac{x^2(1-\beta\tau)^2}{4\tau D}}$ symetryczne, to także wypadkowe prawo musi być symetryczne, oczywiście, ale trzeba dalej sprawdzić różnicę tam przejścia:

Przypominamy: $W(\xi,\tau)\,d\xi = \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi\tau D}}\right)^{2}\, e^{-\frac{(\xi-\beta X\tau)^2}{4\tau D}}\, d\xi$

$x_0 \quad \xi$

$X \sim x$

$$W(\xi,x,\tau)\,d\xi = A\, e^{-\frac{(\xi-\beta x\tau)^2}{4\tau D}}\, d\xi$$

β ma być ujemne! bo przekrój ξ będzie maleć z czasem

$$W(x,x_0,\tau)\,dx = A\, e^{-\frac{((x-x_0)-\beta x_0\tau)^2}{4\tau D}}\, dx$$

$$= A\, e^{-\frac{[x-x_0(1+\beta\tau)]^2}{4\tau D}}\, dx \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau D}}$$

$$W(x,x_0,2\tau)\,dx = dx\int_{-\infty}^{+\infty} W(\alpha,x_0,\tau)\,d\alpha\ \ W(x,\alpha,\tau)\cdot$$

$$= \left(\frac{dx}{2\sqrt{\pi\tau D}}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{[\alpha-x_0(1+\beta\tau)]^2+[x-\alpha(1+\beta\tau)]^2}{4\tau D}}\, d\alpha$$

$$= \frac{dx}{\left[2\sqrt{\pi\tau D}\right]^2}\, e^{-\frac{[x_0(1+\beta\tau)]^2+x^2}{4\tau D}} \cdot -\frac{\alpha^2}{4\tau D}\left[1+(1+\beta\tau)^2\right] + \alpha\cdot\frac{x_0(1+\beta\tau)+x(1+\beta\tau)}{2\tau D}\, d\alpha$$

$$= \frac{dx}{\left[2\sqrt{\pi\tau D}\right]^2}\, e^{-\frac{x^2+[x_0(1+\beta\tau)]^2}{4\tau D} + \frac{[x_0(1+\beta\tau)+x(1+\beta\tau)]^2}{[1+(1+\beta\tau)^2]\,4\tau D}} \sqrt{\frac{\pi\cdot 4\tau D}{1+(2+\beta\tau)^2}}$$

$$\frac{1}{4\tau D}\ \frac{x_0^2(1+\beta\tau)^2 + x^2(2+\beta\tau)^2 + 2\alpha x_0(1+\beta\tau)(1+\beta\tau) - x^2 - x_0^2(1+\beta\tau)^2 - }{\left[1+(1+\beta\tau)^2\right]}$$

$$- x^2(2+\beta\tau)^2 - x_0^2(1+\beta\tau)^2(1+\beta\tau)^2$$

$$W(x,x_0,n\tau)\,dx = dx\int_{-\infty}^{+\infty} W_{n-1}(\alpha,x_0,(n-1)\tau)\ \ W_1(x-\alpha,\alpha,\tau)\,d\alpha$$

$$W(x,x_0,\tau) = \frac{d\alpha}{2\sqrt{\pi\tau D}\sqrt{1+(1+\beta\tau)^2}}\, e^{-\frac{[\alpha - x_0(1+\beta\tau)^2]^2}{4\tau D\,[1+(1+\beta\tau)^2]}}$$

$$W(x,x_0,3\tau) = \frac{1}{[2\sqrt{\pi\tau D}]^2\sqrt{1+(2+\beta\tau)^2}}\int e^{-\frac{[\alpha - x_0(1+\beta\tau)(2+\beta\tau)]^2}{4\tau D\,[1+(1+\beta\tau)^2]} - \frac{[x - \alpha(1+\beta\tau)]^2}{4\tau D}}\, d\alpha$$

$$e^{-\frac{x^2}{4\tau D} - \frac{x_0^2(1+\beta\tau)^4}{[1+(1+\beta\tau)^2]4\tau D} - \frac{\alpha^2}{4\tau D}\left\{\frac{1}{1+(1+\beta\tau)^2} + (1+\beta\tau)^2\right\} + \frac{\alpha}{2\tau D}\left\{\frac{x_0(1+\beta\tau)^2}{1+(1+\beta\tau)^2} + x(1+\beta\tau)\right\}}$$

$$= e^{-\frac{1}{4\tau D}\left\{x^2 + \frac{x_0^2(1+\beta\tau)^2(2+\beta\tau)^2}{1+(2+\beta\tau)^2} + \frac{\left[\frac{x_0(1+\beta\tau)^2}{1+(2+\beta\tau)^2} + x(1+\beta\tau)\right]^2}{\frac{1}{1+(1+\beta\tau)^2} + (1+\beta\tau)^2}\right\}} \cdot \sqrt{\frac{\cdots\pi\,[1+(1+\beta\tau)^2]}{1+(1+\beta\tau)^2[1+(1+\beta\tau)^2]}}$$

$$= \frac{\left[x_0(1+\beta\tau)^2 + x(1+\beta\tau)[1+(1+\beta\tau)^2]\right]^2}{[1+(1+\beta\tau)^2[1+(1+\beta\tau)^2]][1+(1+\beta\tau)^2]}$$

$$x^2\{[1+(2+\beta\tau)^2]\{1+(2+\beta\tau)^2[1+(2+\beta\tau)^2]\}\} +$$

$$+ x_0^2\{(1+\beta\tau)^2(2+\beta\tau)^2 (2+\beta\tau)^2[1+(2+\beta\tau)^2]\}\}$$

$$+ 2xx_0(1+\beta\tau)^3(2+\beta\tau)^2[1+(1+\beta\tau)^2]$$

$$= -x^2[1+(2+\beta\tau)^2] + 2xx_0(1+\beta\tau)(2+\beta\tau)^2[1+(2+\beta\tau)^2] - x_0^2(1+\beta\tau)^2(2+\beta\tau)^4[1+(2+\beta\tau)^2]$$

$$= e^{-\frac{[x - x_0(1+\beta\tau)^3(2+\beta\tau)^2]^2}{4\tau D\,[1+(2+\beta\tau)^2[1+(2+\beta\tau)^2]]}}$$

$$W(x, x_0, t) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta t})}}\; e^{-\frac{[x - x_0 e^{-2\beta t}]^2 \beta}{2D(1-e^{-2\beta t})}}$$

~~$\overline{x^2} = \frac{D}{\beta}(1-e^{-2\beta t}) + x_0^2 e^{-4\beta t}$~~

$$\overline{x^2} = \frac{D}{\gamma}(1-e^{-2\gamma t}) + x_0^2 e^{-4\gamma t}$$

$$\lim_{t=\infty} \overline{x^2} = \frac{D}{\gamma} \qquad \lim_{t=0}(\overline{x^2}-x_0^2) = 2Dt \qquad D = \frac{H\theta}{N}\beta = k\beta$$

$$\gamma = -\beta X_1$$

$$\lim \overline{x^2} = -\frac{k}{X_1}$$ stimmt

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F - \frac{1}{\beta}\frac{dx}{dt} - \frac{\gamma}{\beta}x$$

$$\begin{cases} \frac{m}{2}\frac{d\overline{x^2}}{dt} + \frac{\overline{x^2}}{2\beta} + \frac{\gamma}{\beta}\int \overline{x^2}\,dt = 2tI = kt \\ \overline{x^2} = \frac{k\beta}{\gamma}(1-e^{-2\gamma t}) + x_0^2 e^{-4\gamma t}\ 2 \end{cases}$$

3 Probleme mittlere Abweichung
mittlere maximale Abw.
mittlere Rückkehrzeit

$\overline{x^2} = z$

$$\frac{m}{2}\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{1}{2\beta}\frac{dz}{dt} + \frac{\mu}{\beta} z = k$$

$$m\frac{d^2}{dt^2}\left(z-\frac{\beta k}{\mu}\right) + \frac{1}{\beta}\frac{d}{dt}\left(z-\frac{\beta k}{\mu}\right) + \frac{2\mu}{\beta}\left(z-\frac{\beta k}{\mu}\right) = 0$$

$$z - \frac{\beta k}{\mu} = A\, e^{\alpha t}$$

$$\alpha^2 + \frac{\alpha}{\beta m} + \frac{2\mu}{\beta m} = 0$$

jeżeli $\mu \ll \frac{1}{\beta m}$

$$\alpha = -\frac{1}{2\beta m} \pm \sqrt{-\frac{2\mu}{\beta m} + \frac{1}{4\beta^2 m^2}} = \frac{1}{2\beta m}\left[-1 \pm \left(1 - 8\mu\beta m\right)^{1/2}\right]$$

$$x^2 = \frac{\beta k}{\mu} + A_1 e^{-2\mu t} \qquad \alpha_1 = -2\mu$$

$$x_0^2 = \frac{\beta k}{\mu} + A_1$$

~~$x^2 = x_0^2 + A_1$~~ $$x^2 = \frac{\beta k}{\mu}\left[1 - e^{-2\mu t}\right] + x_0^2 e^{-2\mu t}$$

jeżeli jednak $\mu \gg \frac{1}{\beta m}$ będzie zwykły ruch sprężysty $\overline{x^2} = \cdot \frac{\sin}{\cos}$

to mi da się wyliczyć metodą porównania

also allmähliche Übergänge; es sind dies hier keine Ausnahmsfälle

$$\overline{x^2} = \frac{\beta k}{\mu} + e^{-\frac{t}{2\beta m}}\left[A_1 \sin\left(t\sqrt{\frac{2\mu}{\beta m}}\right) + B_1 \cos\left(t\sqrt{\frac{2\mu}{\beta m}}\right)\right]$$ da $\mu \gg \frac{1}{\beta m}$

$$x_0^2 = \frac{\beta k}{\mu} + \quad B_1$$ (~~$A_1 \sin \varepsilon$~~)

$$\overline{x^2} = \frac{\beta k}{\mu} + e^{-\frac{t}{2\beta m}}\left[A_1 \sin\left(t\sqrt{\frac{2\mu}{\beta m}}\right) + \left(x_0^2 - \frac{\beta k}{\mu}\right)\cos\left(t\sqrt{\frac{2\mu}{\beta m}}\right)\right]$$

$$\overline{x^2} = \frac{\beta k}{\mu} + \left(x_0^2 - \frac{\beta k}{\mu}\right) e^{-\frac{t}{2\beta m}} \frac{\sin\left(t\sqrt{\ldots} + \varepsilon\right)}{\sin\varepsilon}$$

5 5

4 6 6 4

42 −2

(1) 5 5 6:4 7 3

5:5.

4 6 6 4 7:3 8 2

(1) (2) (1)

6:4

5 5 7 3 8:2 9 1

(2). (3) (1)

7:3

46 6 4 8 2 9:1 10 0

(2) (5) (4) (1)

6:4

5 5 7 3 9 1

(5) (9) (5)

10 0

46 6 4 8 2

(5) (14) (14) (5)

14 28 19

(14) (42) (47) (19)

(14) 42 47 19

42 89 66

(42) 131 155 66

131 286 221

(131) 417 507 221

417 924 728

(417) 1341 1652 728

1341 2993 2380

(1341) 4334 5373 2380

4334 9707 7753

(4334) 14041 17460 7753

14041 31501 25213

(14041) 45.542 56.714 25213

$u_{2n+1} = u_{2n} + v_{2n}$ | $u_{2n} = u_{2n-1}$

$v_{2n+1} = v_{2n} + w_{2n}$ | $v_{2n} = u_{2n-1} + v_{2n-1}$

$w_{2n+1} = w_{2n}$ | $w_{2n} = v_{2n-1} + w_{2n-1}$

$u_{2n+1} = 2(u_{2n-1}) + v_{2n-1}$

$v_{2n+1} = u_{2n-1} + 2(v_{2n-1}) + w_{2n-1}$

$w_{2n+1} = v_{2n-1} + w_{2n-1}$

64

55 73

$w_{55} : w_{73} = 6:4$

91

82 10,0

$w_{82} : w_{10\,0} = 9:1$

tymczasem ogólne prawdop.

$w_{82} : w_{10\,0} = \frac{10!}{8!\,2!} : \frac{10!}{10!\,0!}$

$= \frac{9.10.1}{1.2!} = 45:1$

~~$\frac{1}{2}$ $(1-\frac{1}{2})\frac{6}{10}$ $(1-\frac{1}{2})\frac{4}{10}$~~

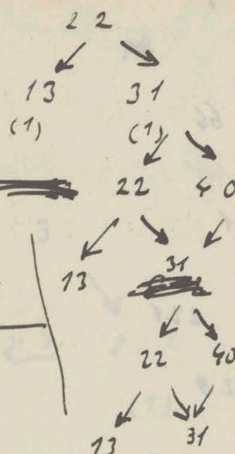
~~$(1-\frac{1}{2})\frac{6}{10}$~~

11

02 · 20

11 11

02 20 02 20



46	55	64	73
	$\frac{1}{2}$		

$\frac{1}{2}$

$(1-\frac{1}{2})$

$(1-\frac{1}{2})\frac{6}{10}$ $(1-\frac{1}{2})\frac{4}{10}$

$(1-\frac{1}{2})\frac{6}{10}\frac{1}{2}$ $= \frac{15}{100}$

$(1-\frac{1}{2})\frac{6}{10}\frac{5}{10}$ $+(1-\frac{1}{2})\frac{4}{10}\frac{7}{10}$

$\frac{29}{100}$

$(1-\frac{1}{2})\frac{4}{10}\frac{2}{10}$ = $\frac{6}{100}$

$\frac{29}{100}\cdot\frac{6}{10}$ $\frac{29}{100}\cdot\frac{4}{10} + \frac{6}{100}\cdot\frac{8}{10}$ $\frac{6}{100}\frac{2}{10}$

$\frac{29}{100}\frac{6}{10}\frac{5}{10}$ = $\frac{15.58}{(100)^2}$

$\frac{15.58}{(100)^2}$ $+\frac{164.7}{(100)^2}$ = $\frac{2018}{(100)^2}$

$\frac{164}{1000}$

$\frac{164.3}{(100)^2} + \frac{12}{1000}\cdot\frac{8}{10}$ = $\frac{588}{(100)^2}$

$\frac{12}{1000}\cdot\frac{2}{10}$ = $\frac{24}{(100)^2}$

$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4}$

$\frac{3}{16}$ $\frac{3}{16}$ $\frac{5}{16}$

$\frac{5}{16}\cdot\frac{3}{4}$ $\frac{5}{16}\cdot\frac{1}{4}$

$\frac{5}{16}\cdot\frac{3}{8}$ $\frac{5}{16}\cdot\frac{5}{8}$

$\frac{25}{16.8}\cdot\frac{3}{4}$ $\frac{25}{16.8}\cdot\frac{1}{4}$

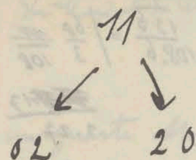
$\frac{25}{16.8}\cdot\frac{3}{8}$ $\frac{25}{16.8}\cdot\frac{5}{8}$

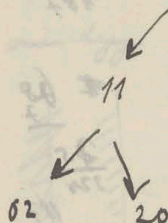
$\frac{25}{16.8}\cdot\frac{15}{8.8}$

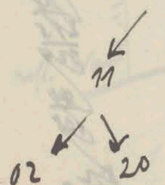
24
58
2018
970
35
100

58
29
870
1148
2018

492
96
588







$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$

$\Sigma W = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \frac{1}{16} \cdots = 1$

$\Sigma n W = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} + \frac{5}{8} + \frac{7}{16} + \cdots \quad \frac{2n-1}{2^n}$

$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{2n+1}{2(2n-1)}$

$n\left[1 - \frac{u_{n+1}}{u_n}\right] = n\left[1 - \frac{2n+1}{2\cdot 2n}\right] =$

$= \frac{n}{2(2n-1)}\left[4n - 2 - (2n+1)\right]$

$= \frac{(2n-3)\, n}{(2n-1).2}$

$= \frac{n}{2} \frac{1 - \frac{3}{2n}}{1 - \frac{1}{2n}} > 1$

$\frac{1}{2} + 2\frac{1}{4} + 3\frac{1}{8} + 4\frac{1}{16} + \cdots + n\frac{1}{2^n}$

$f(x) =$

$f(x) = \Sigma n x^n$

$\int \frac{f(x)}{x} dx = \Sigma x^n = \frac{1}{1-x}$

$f(x) = \frac{x}{(1-x)^2} \qquad x = \frac{1}{2}$

$f(\tfrac{1}{2}) = \frac{\frac{1}{2}}{(\frac{1}{2})^2} = 2$

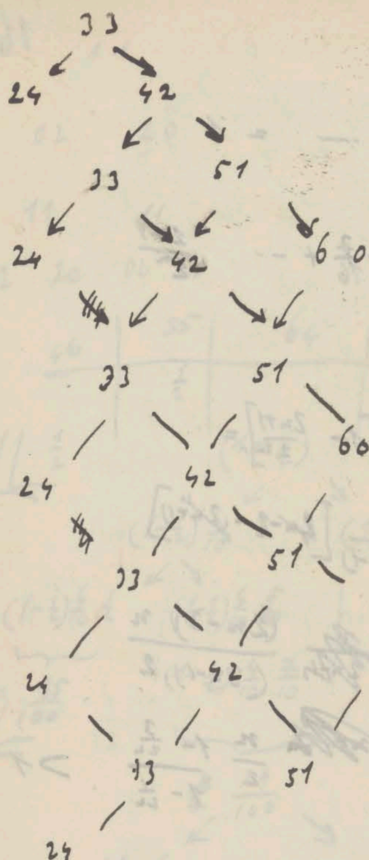
$-\int \frac{f(x)}{x} dx = \Sigma \frac{1}{x^n} = \frac{1}{1-\frac{1}{x}} = \frac{x}{x-1}$

$\frac{f(x)}{x} = \frac{d}{dx} \frac{x}{(1-x)} = -\frac{d}{dx}\left(1 - \frac{1}{1-x}\right) = \frac{+1}{(1-x)^2}$

$f(x) = \frac{x}{(1-x)^2} \qquad x = 2 \quad f(2) = 2$

$\frac{1}{2} + \frac{3}{16}\left\{1 + \frac{5}{8}\left[1 + \frac{5}{8}\left[1 + \frac{5}{8} \cdots\right.\right.\right\} = 1$

$\frac{1}{1-\frac{5}{8}} = \frac{8}{3}$



$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}\cdot\frac{4}{6}$ $\frac{1}{2}\,\frac{2}{6}$

$\frac{1}{2}\cdot\frac{4}{12}$ $\frac{1}{2}\frac{4}{12}+\frac{1}{2}\,\frac{2.5}{6.6}$ $\frac{1}{2}\,\frac{2.1}{6.6}$

$\frac{1}{6}$ $\frac{11}{36}$ $\frac{1}{36}$

$\frac{11}{54}$ $\frac{14}{108}$

$\frac{11}{108}$ $\frac{11}{108}+\frac{14.5}{108.6}$ $\frac{14}{108}\cdot\frac{1}{6}$

$\frac{17}{81}$ $\frac{7}{324}$

$\frac{17.2}{81.3}$ $\frac{89}{12.81}$ (51)

$\frac{17}{81}\cdot\frac{1}{3}$ $\frac{17}{81.3}+\frac{89}{81.12}\cdot\frac{5}{6}$

$\frac{853}{81.3.24}$

66
70
136
$108.6 = \frac{68}{3}\ \frac{[illegible]}{108}$

$\frac{[illegible]\,17}{3.27}$

187

$\frac{68}{7}$

$\frac{35}{324}$

$\frac{187}{[illegible]}$

$\frac{89}{108} =$

$\frac{17}{3}+\frac{7}{4}$

68
21
$\frac{89}{12}\cdot\frac{[illegible]}{81}$

$\frac{17}{34}.24$ $\frac{89.5}{24}$

68
408
445
853

$f(x) = 3 + 5x + 7x^2 + 9x^3 + \dots$

~~$x^{1/2} f(x) = 3x^{3/2} + 5x^{5/2} + 7x^{7/2} + \dots$~~

$\frac{1}{1-z} = 1 + z + z^2 + z^3 + \dots$

$\frac{1}{1-z^2} = 1 + z^2 + z^4 + z^6 + \dots$

$\frac{z}{1-z^2} = z + z^3 + z^5 + z^7 \dots$

$z^2 = \frac{3}{4}$

$\frac{z^2}{1-z^2} + \frac{2z^2}{(1-z^2)^2} = 3z^2 + 5z^4 + 7z^6 + \dots$

$\frac{1}{1-z^2} + \frac{2}{(1-z^2)^2} = 3 + 5z^2 + 7z^4 + \dots$

$\frac{1}{1-3/4} + \frac{2}{(1-3/4)^2} = 4 + 32 = 36$

$T = \frac{1}{2} + \frac{269}{[illegible]2} = 5$

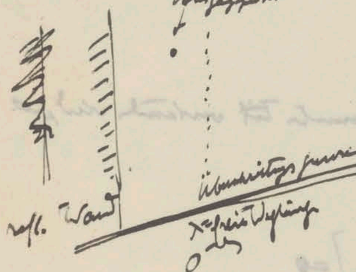
96
$\frac{68}{164}$

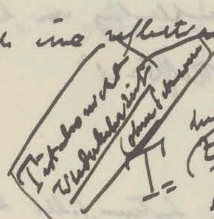
328
232
920
592
1512

Stoßbeispiel, illustriert durch Brown'sche Bewegung ; Ersten Überschreitens = Abstand von Nulllage

unbegrenzte Abweichung ~~falls~~ wird einmal erreicht, falls System unbegrenzt ist (wird aber nicht [illegible] [illegible])

wenn diese Begrenzung durch eine ~~reflekt~~ und Wand





Erst [illegible] [illegible] ~~[illegible]~~ so einmal vorkommt dass diese Überschreitung überschritten wird

also im Schwerefeld: wenn man anfangs auf [illegible] den Boden nachschickt, kann man [illegible] gewinnen.

Natürlich nicht so [illegible] wie I

	0	
1		⌊1
1	1	
1	2	⌊1
→ 4	2	
4	6	⌊2
16	6	
14	20	⌊6
48	20	
48	68	⌊20
164	68	
164	232	⌊68
560	232	
560	792	⌊232
1512	792	
	792	

	0	
1		⌊1
1	1	
3		⌊1
3	3	
9		⌊3
9	9	
27		⌊9
27	27	
51		⌊27

$$\frac{1}{2}+\frac{1}{8}+\frac{2}{32}+\frac{6}{128}+\frac{20}{4.128}+\frac{68}{16.128}+\frac{232}{64.128}+\frac{792}{4.64.128}$$

$$\frac{1}{2}+\frac{1}{8}+\frac{1}{16}+\frac{3}{64}+\frac{5}{128}+\frac{17}{4.128}+\frac{29}{8.128}+\frac{99}{32.128}$$

$$\frac{1}{2}+\frac{1}{8}+\frac{3}{8.4}+\frac{9}{8.4^2}+\frac{27}{8.4^3}+\cdots$$

$$=\frac{1}{2}+\frac{1}{8}\underbrace{\left[1+\frac{3}{4}+\left(\frac{3}{4}\right)^2+\left(\frac{3}{4}\right)^3+\cdots\right]}$$

$$\frac{1}{1-\frac{3}{4}}=4 \quad \text{stimmt}$$

$$T=\frac{1}{2}+\frac{3}{8}+\frac{3.5}{8.4}+\frac{9.7}{8.4^2}+\frac{27.9}{8.4^3}+\frac{51.11}{8.4^5}$$

$$=\frac{1}{2}+\frac{1}{8}\left[3+\frac{3.5}{4}+\left(\frac{3}{4}\right)^2.7+\left(\frac{3}{4}\right)^3.9+\cdots\right.$$

1 2 3

= ~~5~~

$$u_n=\left(\frac{3}{4}\right)^n\cdot(2n+3)$$

$$u_{n+1}=\left(\frac{3}{4}\right)^{n+1}(2n+5)$$

$$n\left(1-\frac{u_{n+1}}{u_n}\right)=n\left[1-\frac{3}{4}\,\frac{2n+5}{2n+3}\right]=\frac{n\left[8n+12-6n-15\right]}{4(2n+3)}=\frac{n}{4}\,\frac{2n-3}{2n+3}>1$$

Wiederkehrzeit für Überschreitung einer gewissen V Ebene durch Brown'sche Bewegung, wenn der Raum durch $y=0$, $y=l$ begrenzt ist?

von der Grössenordnung der mittleren zur Durchlaufung von l nötigen Zeit?
wenn das Quadrat mittel $= l^2$

Begriff der Wiederkehrzeit auch für unendliche Systeme, falls darunter Zeit verstanden wird, wo Wahrscheinlichkeit der Wiederkehr $= \frac{1}{2}$ (2D.)

$$f(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} \qquad \frac{df}{dt} = e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\left[-\frac{1}{2\sqrt{t^3}} + \frac{1}{\sqrt{t}}\frac{\xi^2}{4Dt^2}\right] = 0$$

$$t = \frac{\xi^2}{2D} \quad \text{maxim. W}$$

$$W(x,0) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta t})}}\, e^{-\frac{x^2}{1-e^{-2\beta t}}\cdot\frac{\beta}{2D}}$$

$$\lg W = \dots -\frac{1}{2}\lg\left(1-e^{-2\beta t}\right) - \frac{\beta}{2D}\cdot\frac{x^2}{1-e^{-2\beta t}}$$

$$-\frac{1}{2}\,\frac{2\beta e^{-2\beta t}}{1-e^{-2\beta t}} + \frac{\beta}{2D}\,\frac{x^2\cdot e^{-2\beta t}\,2\beta}{\left[1-e^{-2\beta t}\right]^2} = 0$$

$$x^2 = \frac{D}{\beta}\left[1-e^{-2\beta t}\right]$$

$$1 - \frac{\beta x^2}{D} = e^{-2\beta t}$$

$$t = -\frac{1}{2\beta}\lg\left(1-\frac{\beta x^2}{D}\right) = -\frac{1}{2\beta}\lg\left[1-\left(\frac{x}{\xi}\right)^2\right]$$

also nur für Punkte $x < \xi$ ist ein Maximum der Wahrscheinlichkeit in t vorhanden, wenn Ausgangspunkt $= 0$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{e^{-\left(x^2+\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}\right)}}{x^n}\right)=0$$

$$\frac{d}{dx}\left[-\left(x^2+\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}\right)-n\lg x\right]= - \left\{2x-\frac{3\alpha}{x^4}e^{-x^2}-\frac{2\alpha e^{-x^2}}{x^2}+\frac{n}{x}\right\}=0$$

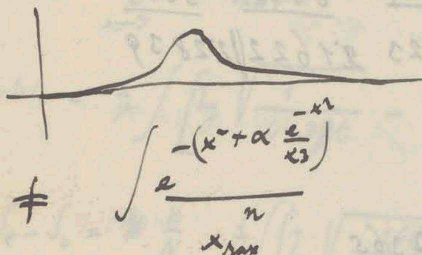
$$2x^3+nx=\alpha e^{-x^2}\left(2+\frac{3}{x^2}\right)$$

$$\alpha e^{-x^2}=\frac{x^3+\frac{nx}{2}}{2+\frac{3}{x^2}}$$

$$+x^2_{max}=-\lg\left(\frac{x^3+\frac{nx}{2}}{2+\frac{3}{x^2}}\right)+\lg\alpha$$

dla dużych α

$$x_{max}\neq\sqrt{\lg\alpha}$$



$$\neq\int\frac{e^{-\left(x^2+\alpha\frac{e^{-x^2}}{x^3}\right)}}{x^n}\qquad x_{max}$$

więc [illegible]

$$\frac{\int\frac{e^{---}}{x}}{\int\frac{e^{---}}{x^2}}\neq x_{max}=\sqrt{\lg\alpha}$$

$$\bar{x}=\sqrt{\alpha\lg\alpha}$$

$$\underset{\text{Dalton}}{N}=\frac{\left[a\sqrt{2\pi}\right]^{3n}}{\frac{3n}{2}!}=\frac{\left(a\sqrt{2\pi}\right)^{3n}}{\left(\frac{3n}{2e}\right)^{\frac{3n}{2}}}=\left[\frac{a\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\frac{3n}{2e}}}\right]^{3n}=\left[a\sqrt{\frac{4e\pi}{3n}}\right]^{3n}$$

$$=\left[5.10^{11}\cdot\sqrt{\frac{4.2{,}8}{3.10^{19}}}\right]^{3.10^{19}}$$

$$5.10^{11}10^{-10}\sqrt{\frac{36}{3.10^{19}}}=\sqrt[3]{300}^{\,10^{20}}=\left(\sqrt[3]{300}\right)^{10^{20}}=$$

$$=(300)^{3.10^{19}}$$

$$3.10^{19}\cdot 2{,}47 = 7{,}5.10^{19}$$

$$10^{7{,}5.10^{19}}$$

$$10^{7}$$

0	111	~~121~~
1	168	168
2	130	260
3	69	207
4	32	128
5	5	25
6	1	6
7	1	7

801 : 517 = 1.549

8036
7135
1901

$1.55^2 \cdot 111$
$0.549^2 \cdot 168$
$0.451^2 \cdot 130$
1.451^2 69
2.451^2 32
3.451^2 5
4.451^2 1
5.451

	7396	6542	1617	3894
3802	4792	3084	3234	7788
0453	2253	1139	8388	5051
24255	17045	14223	21622	22839

5379
0758
6990
~~144~~
17748

6485
1.2970

7365
1.4730

~~100~~

8099

266.35
50.63
26.44
145.3
192.3
59.54
19.82
~~29.49~~
790.07 :

0.3802
2.7135
3.0937

2.897684
− 3.0937
0.8039 − 1

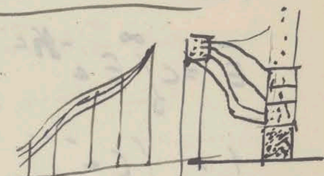
$\sigma^2 =$ 0.637

$\frac{1}{v} =$ 0.645

[illegible] f^{l} [illegible] ... auf [illegible] Konstante [illegible]

$$W_0 = \left[\frac{\Delta x}{[illegible]} \cdot A \cdot e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}}\right]^n = \sqrt{\frac{2D\pi}{n\beta}}\, e^{-\frac{n\beta x^2}{2D}}$$

$\nu = \frac{1}{\Delta x}$



$$W_t = \prod_x \left\{ n\sqrt{\frac{\beta}{\ldots}}\; e^{-\frac{\beta(x-x_0 e^{-\beta t})^2}{2D(1-e^{-2\beta t})}} \quad e^{-\frac{\beta x^2}{2D}}\right.$$

$\Delta x = \frac{S}{\nu}$

$$\lg W_t = \sum_{x=-\infty}^{x=+\infty} \left(\lg \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta t})}} - \frac{\beta(x-x_0 e^{-\beta t})^2}{2D(1-e^{-2\beta t})} \right) + \sum \lg \Delta x$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} W_0\, dx = 1$$

$$(A \cdot \Delta x)^n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{n\beta x^2}{2D}}\, dx \quad \sqrt{\frac{\pi 2D}{n\beta}}$$

$$\Sigma = \frac{1}{\nu}\int \ldots dx$$

$$\lg W_t = \frac{1}{\nu}\int_{x=-S}^{x=S} \left(\lg \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta t})}} - \frac{\beta(x-x_0 e^{-\beta t})^2}{2D(1-e^{-2\beta t})} \right) dx + \sum \lg \Delta x$$

$$\lg W_0 = \frac{1}{\nu}\int \left[\lg \sqrt{\frac{1}{4\pi D t}} - \frac{\beta(x-x_0)^2}{0} \right] dx + \sum \lg \Delta x$$

$$S_t - S_0 = \frac{H}{N} \cdot \frac{1}{\nu}\int \left\{ \lg \sqrt{\frac{2\beta t}{1-e^{-2\beta t}}} - \frac{\beta}{2D}\left[\frac{(x-x_0 e^{-\beta t})^2}{1-e^{-2\beta t}} - \frac{(x-x_0)^2}{0} \right] \right\} dx$$

$$W_t = \prod \left\{ \int_{x_0}^{x+\Delta x} W(x, x_0, t)\, dx \right.$$

$$\frac{d}{dt}\frac{(x-x_0 e^{-\beta t})^2}{1-e^{-2\beta t}} = \frac{d}{dt}\left(\frac{x^2 - 2x x_0 e^{-\beta t} + x_0^2 e^{-2\beta t}}{1-e^{-2\beta t}} \right)$$

$$W_0 = \prod \varphi(x).$$

$$\lg W_0 = \sum \varphi(x)\Delta x \lg\left(e^{-\frac{\beta x^2}{2D}} \cdot A\right)$$

$$\frac{2\beta x x_0 e^{-\beta t} - 2\beta x_0^2 e^{-2\beta t}}{1-e^{-2\beta t}} - 2\beta \frac{(x^2 - 2x x_0 e^{-\beta t} + x_0^2 e^{-2\beta t})}{1-e^{-2\beta t}} = 0$$

$$\lg W_T = \sum \varphi(x)\Delta x$$

$$dW = C e^{-\frac{N}{H\theta} E} \omega(E)\, dE$$

$$\overline{E} = C \int_0^\infty E e^{-\frac{N}{H\theta} E} \omega\, dE$$

$$1 = \int C e^{\cdots}$$

$$\frac{\int (E - \overline{E})^2 dW}{\int dW} = \int_0^\infty E^2 dW - 2(\overline{E})^2 + (\overline{E})^2$$

$$\overline{E^2} - (\overline{E})^2 = \int E^2 e^{-\frac{N}{H\theta} E} \omega(E)\, dE -$$

$$e^{-\frac{H}{k\theta}} \quad \sim\sim\sim\sim \quad = U(q_1) + U(q_1 q_2) + \cdots$$

$$\int e^{-\frac{1}{k\theta}(\alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + \cdots + U(q_1 q_2 \cdots))} dp_1\, dp_2 \cdots dq_1\, dq_2$$

$$= f_1(q_1 q_2 \cdots) f_2(q_1 q_2 \cdots) \cdots e^{-\frac{1}{k\theta}[\chi(q_1) + \chi(q_2) + \chi(q_1 q_2) + \cdots]}$$

$$= F(q_1)\, e^{-\frac{1}{k\theta}\chi(q_1)} \qquad p_1 = \left[\frac{L - \alpha_2 p_2^2 - \cdots}{\alpha_1}\right]^{1/2}$$

$$\int e^{-\frac{1}{k\theta}[L + U(q_1 q_2 \cdots)]}$$

$$W(x, x_0) = = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta t})}}\; e^{-\frac{[x - x_0 e^{-\beta t}]^2}{[1-e^{-2\beta t}]}\frac{\beta}{2D}}$$

$$e^{-\beta t} = z \qquad f(z) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-z^2)}}\; e^{-\frac{(x-x_0 z)^2}{1-z^2}\frac{\beta}{2D}}$$

$$\lg f = -\frac{1}{2}\lg(1-z^2) - \frac{\beta}{2D}\frac{(x-x_0 z)^2}{1-z^2}$$

$$\frac{d\lg f}{dz} = +\frac{1}{2}\frac{2z}{1-z^2} - \frac{\beta}{2D}\left\{-\frac{2(x-x_0 z)x_0}{1-z^2} + \frac{(x-x_0 z)^2}{(1-z^2)^2}2z\right\}$$

$$1 = \frac{\beta}{D}\left\{\frac{(x-x_0 z)^2}{1-z^2} - \frac{(x-x_0 z)x_0}{z}\right\}$$

$$= \frac{\beta}{D}(x-x_0 z)\frac{xz - x_0 z^2 - x_0 + x_0 z^2}{z(1-z^2)}$$

$$1 = \frac{\beta}{D}\frac{(x-x_0 z)(xz-x_0)}{z(1-z^2)}$$

N. p. $x_0 = 0$ $\qquad 1 = \frac{\beta}{D}\frac{x^2}{1-z^2}$

$x = 0$ $\qquad 1 = \frac{\beta}{D}\frac{x_0^2}{(1-z^2)}$ $\qquad$ więc także prawdop. osiągnięcia punktu 0 z punktu x_0 nie wzrasta do maximum jeśli $x_0 > \xi$!

czy też wzrasta ciągle ?!

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D[1-e^{-2\beta t}]}}\; e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}\left|\frac{e^{-2\beta t}}{1-e^{-2\beta t}}\right|}$$

~~Wahrsch. eines Ausgangspunktes für negative t~~

Entropie einer Teilchenmenge nimmt natürlich ab zu, wenn von x_0 weg !
(im Lichte der Sinne)

~~Perpetuum mobile. Inversion im Schwerefeld muss Nachschieben des Bodens~~

mittlerer Wert der Wahrsch. ist natürlich < (maximale) wahrscheinlichste Wahrsch.

mittlere Entropie < maximale Entropie

Borel J d Ph 3 (189) 1913

Schwankungen bei irreversiblen

~~H. Lorentz Brief~~

Temperaturschwankung?

~~Formulierung d. II H.S.~~

~~Planck's Einwände~~

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = A\,\frac{\pi^2}{l^2}\,e \ldots =$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = A\,\frac{\pi^2 D}{l^2} \ldots = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$c = c_0 + A\,e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}} \sin\frac{\pi x}{l}$$

$$\int \frac{c\,dx}{\frac{l}{2}} = 1 + \frac{2A}{\pi}\,e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}}$$

$$\delta = \frac{2A}{\pi}\,e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}}$$

$$d\delta = -\frac{2A}{\pi}\,\frac{\pi^2 D}{l^2}\,e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}}\,dt$$

$$\frac{d\delta}{\delta} = \frac{\pi^2 D}{l^2}\,dt$$

$$\frac{\Delta t}{T} = \sqrt{\frac{k}{2\pi}}\,e^{-\frac{\nu\xi^2}{2}}\;\Delta\delta = \frac{\pi^2}{l^2} D\,\delta \sqrt{\frac{k}{2\pi}}\,e^{-\frac{\nu\xi^2}{2}}\,\Delta t$$

$$T = \frac{l^2}{\pi^2}\sqrt{\frac{2\pi}{\nu}}\,\frac{e^{\frac{\nu\xi^2}{2}}}{D\delta}$$

$$\lg T = \frac{1.\sqrt{2}}{n^{3/2}.D}.$$

$$\nu = \frac{3}{2}.10^{19} = \frac{1}{\xi^2}$$

$$\delta = \frac{1}{2}10^{-2}$$

$$\frac{\xi}{\delta} = \frac{1}{\sqrt{\frac{20}{8}.10^{14}}}$$

$$= \frac{10^{-7}}{\sqrt{3.7}}$$

$$\frac{\delta^2}{\xi^2} = \frac{3}{2}.\frac{10^{19}}{4}.10^{-4}$$

$$= \frac{3}{8}.10^{15}$$

$$\lg T = \lg\left(\frac{\sqrt{2}}{n^{3/2}.D}\right) + \lg\frac{10^{-7}}{\sqrt{3.7}} + \underbrace{\frac{\delta^2}{2\xi^2}}$$

$$\frac{3}{16}.10^{15} = \frac{1}{5}.10^{15}$$

$${}^{10}\lg T = 10^{14}$$

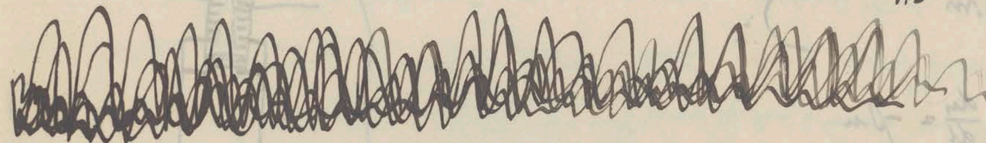
$$\nu = \left[2.10^{-5}\right]^3 = 8.10^{-15}$$

$$\frac{\delta^2}{\xi^2} = 3$$

$$T = \frac{4.10^{-10}\sqrt{2}}{n^{3/2}.D}.\frac{1}{\sqrt{3}}e^{\frac{3}{2}}$$

$$8.10^{-15}.\frac{3}{2}.10^{19} = 12.10^4$$

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{12}}10^{-2}$$



$$\overline{(x-x_0)^2} = \frac{D}{\rho}\left[1-e^{-2\rho t}\right] + x_0^2\left[e^{-2\rho t} - 2e^{-\rho t} + 1\right] = \frac{D}{\rho}\left[1-e^{-2\rho t}\right] + x_0^2\left[1-e^{-\rho t}\right]^2$$

$\xi = y\lambda_x$

$t = \frac{n\lambda_x}{c_x}$

$\frac{\xi^2}{4Dt} = \frac{y^2\lambda^{2} c}{4Dn} = \frac{\lambda c}{2D}\frac{y^2}{2n}$

wie muss .. gewählt werden um E. F. zu geben?

$\frac{\lambda c_x}{2D} = 1$

$D = \frac{\lambda c}{2} = \frac{H\Theta}{N \cdot 6\pi\mu a}$

$\frac{m c^2}{2} = \frac{1}{2}\frac{H\Theta}{N}$

$\lambda_x = \frac{H\Theta}{N}\frac{1}{3\pi\mu a}\sqrt{\frac{1}{m}\frac{H\Theta}{N}}$

$c_x = \sqrt{\frac{1}{m}\frac{H\Theta}{N}}$

$= \sqrt{\frac{H\Theta}{N}}\frac{m}{6\pi\mu a}$

$D = \frac{\xi^2}{2t} = \frac{y^2\lambda^2 c}{2n\lambda} = \frac{y^2\lambda c}{2}$

$\lambda_x = \frac{\sqrt{\frac{H\Theta}{N}\, m}}{3\pi\mu a}$

$t = n\frac{m}{12\pi\mu a}$

$n = t\,\frac{3\pi\mu a}{m}$

$\xi^2\, 9\pi^2\mu^2 a^2$ ~~m~~

$t \cdot \frac{H\Theta}{N}$ ~~m~~ $6\pi\mu a$

$4D = \frac{H\Theta}{N}\frac{2}{3\pi\mu a}$

c.m

$m\frac{du}{dt} = -\beta u$

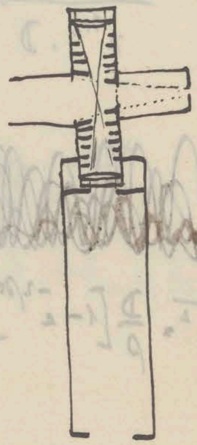
$u = u_0 e^{-\frac{\beta t}{m}} = \frac{dx}{dt}$

$x = \frac{u_0}{\beta}(1 - e^{-\beta t})$

$\frac{\beta}{m}t = 2$

$\frac{1}{\tau} = \frac{3\pi\mu a}{m}$

$\lambda_x = c_x\tau$



Automatisches Strahlungsventil

z.B. eine Strahlungsquelle hoher Temperatur θ' mittels deren die Ventilöffnung beleuchtet wird

Damit ein Molekül durchschlüpft muss ~~eine gewisse~~ mindestens ein Spiel geöffnet werden Strahlung absorbiert

und zwar: falls die Strahlung direkt in mechanische Kraft umgewandelt wird

würde die ganze von der Strahlung geleistete Arbeit geringer sein als die mittlere kin. Energie

eines Molek., so würde das Ventil nicht richtig arbeiten können da es von selbst fortdauernd

wackeln würde. Ohne Arbeitsleistung kann aber die absorbierte Strahlung überhaupt nicht

zur Wirkung kommen! Sie muss entweder in thermische, elektrische oder chemische mechanische

Arbeit umgesetzt werden, nur dadurch wird sie wirksam

In allen diesen Fällen aber nur dann wirksam wenn > als –

Permanente Magnete und elektrische statische Ladungen Entropie?

Bewegungsform?

Ortvay ersetzt Energiequanten-hypothese durch Annahme dass ~~Strahlungen~~ Strahlungen nicht monochromatisch sind. Heterochromasie wird aber durch Dopplerschen Prinzip hervorgebracht! Ist nicht die Energieabsorption und Emission infolge Doppler und Strahlungsdruck auf bewegte Moleküle ein entscheidender Faktor im ganzen Mechanismus der Strahlung?

Boltzmann 2. P. - System

$$N = (4\pi)^{n-1} \int_0^a v_1^2 dv_1 \int_0^{\sqrt{a^2-v_1^2}} v_2^2 dv_2 \int \cdots \int_0^{\sqrt{a^2-v_1^2-v_2^2-\cdots-v_{n-1}^2}} v_n^2 dv_n = \frac{\pi^{\frac{3n-3}{2}} a^{3(n-1)}}{2.3.4\ldots\left(\frac{3n-1}{2}\right)}$$

oder $$\frac{2.(2\pi)^{\frac{3n-4}{2}} \cdot a^{3(n-1)}}{3.5.7\ldots 3(n-1)}$$

$a = 500 \cdot 10^9$

für Cl [illegible] Mol. pro $= 4 \cdot 10^9$

$\delta\varphi = \frac{mc^2}{2} = \alpha\theta$ || $\lambda'\theta' = \lambda\theta$

$d\xi = \frac{\delta\varphi}{\theta} = \alpha$ || $\delta\varphi' = \alpha\theta' = \alpha\frac{\theta\lambda}{\lambda'} = \alpha\frac{\theta\lambda \cdot \nu'}{c} = \underbrace{\alpha\frac{\theta\lambda}{c}}_{= h\,?} \cdot \nu'$

$\theta\lambda = 0{\cdot}294$

$\varepsilon = 3 \cdot 10^{10}$

$\alpha = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-16}$

$$\frac{\alpha\theta\lambda}{c} = \frac{2{\cdot}02 \cdot 10^{-16} \cdot 0{\cdot}294}{3 \cdot 10^{10}} \neq 2 \cdot 10^{-27}$$

in Wirklichkeit $h = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-27}$

Arbeit zum Comprimieren der Strahlung von θ auf $\theta + d\theta$

$$dE = \frac{1}{3}\psi\delta x = \frac{\delta\psi}{4} \,\mathrm{vol} = \psi \,\mathrm{vol}\, \frac{\delta\theta}{\theta} = C \,\mathrm{vol}\, \theta^3 \delta\theta$$

$$E = C\,\mathrm{vol}\, \frac{\theta'^4 - \theta^4}{4}$$

?

Aber wenn man annimmt: $h = \frac{~~[\ldots]~~ \cdot \alpha\,\theta\lambda_m}{c}$ ~~$= \frac{[\ldots]\, k\,\theta\lambda_m}{c}$~~

$$= \frac{3}{2}\gamma\, \frac{k\,\theta\lambda_m}{c}$$

$$\frac{ch}{k\lambda_m\theta} = \beta = \frac{3}{2}\gamma$$

$$E_\lambda = c\beta\frac{k\theta\lambda_m}{\lambda^5}\,\frac{1}{e^{\beta\frac{\lambda_m}{\lambda}} - 1}$$

mechan.   ciepln.   magnet.   elektr.

$$f(xyz) + \varphi(\theta\ldots) + F(LMN) + \Phi(XYZ) \ldots = \text{const}$$

rezultat empir. że się tak rozpada?

Gdyby się nie rozpadało to nie znanoby tych zjawisk jako osobnych

[Np. w aero-ferromagnetyzmie (?) powstawanie efektów elektrycznych, mechanicznych?

Pierwotnie możnaby a priori że

$$\Omega(xyz, \theta, L, M, N, X, Y, Z) = \text{const}$$

Jeśli system równań różniczkowych

da .... dZ zupełne!

holonomiczny!

Ale o ile tylko potrzeba chem. energii samej = const

$\frac{mv^2}{2} + U = \text{const}$

Ale już rozpada się tylko nie ważne

wtedy niecałkowalność

$$\sum m\frac{v^2}{2} + \sum U + \varphi(\theta\ldots) = \text{const}$$

| w każdej z tych klas istnieją zjawiska bez

wymiany energii (odwracalne)

i odwrotnie z wymianą energii

Jeśli się przypatrzymy wymianie magnet.-elektr. z

punktu widzenia teorii elektronowej, to może nie

da się rozdzielić na części?

Podobnie energia powierzchniowa (kapillarna)

i energia powinowactwa chemicznego

np. w koloidach

$F + \Phi = \text{const}$ w falach elektromagnet. w izolatorach

---

→ ściskając gaz w tłoku opiera się wskutek równania adiabatycznego; zmiana (częściowa) } dlaczego?

przyczyny mieszania się nie ma zawsze

w pierwszym razie przy zmianie temper. zmienia się ciśnienie } więc w połączeniu z II zasadą wynika .....

w drugim - .. - nie .. - .. -

czy prawda?

Źródła: Poincaré, Soddy Matter a Energy, Bryan Thermodynamics, Duhem, Planck

Energja – Entropja

Höfler, Balfour Stewart, Höfler: (Abhandlungen zur Didaktik d. Natur). Zur gymnasialen Naturphilosophie

Duhem: na razie nazwa entropji nie nasuwa żadnych ~~[illegible]~~ analogji

„Energja" natomiast wywołuje asocyacje, że „praca" błędne

| praca podnoszenia ciężaru istotnie wydaje się z męczenia podnosząc ciężar za schody
ale też męczy się gdy go znosi na dół!
Physiolog. praca jest coś zupełnie odmiennego
Doświadczenie (Monte Rosa) że praca przy schodzeniu tak jak na równi

praca = iloczyn z drogi i siły (składowej) przeciwdziałającej ruchowi

energja = „zdolność wykonywania pracy"?

zdolność nie jest wielkością tylko pojęciem, nie można porównać. A jest dwa razy zdolniejszy niż B

wreszcie czy praca zostanie wykonana to wcale nie zależy od zapasu energji tylko od innych czynników?

energja = zapas pracy która ewentualnie wykonaną być może

ale i tak bardzo słaba definicja bo ewentualnie?

~~[illegible]~~ energja ciepła nie zamieni się całkowicie w pracę

poprawniej byłoby

energja = zapas ciepła który (w najkorzystniejszych warunkach) uzyskany być może

jedno i drugie „w najkorzystn. warunkach"
ale w drugim razie są one łatwo ustalić

najlepiej: prawo istnienia równoważników

„Elektryczność jest formą energji"
porównanie bezsensowne słowy?

Przeciwko energetyce zdania wokoło

„Wo Begriffe fehlen da stellt ein Wort --"

mnóstwo wyjść z zjawisk samych

To metafizyka najgorsza, zmarnowanie zdrowego rozsądku

474

radius measured by microscope with (ocular micrometer)

$a = .00025$ cm — 0.00012 cm

pressure $p = 780$ — 0.22 mm

∴ round

Millikan Ph. R. 34 p. 398 May 1912

$\lambda = 6\pi\mu a v \left(1 + A \frac{l}{a}\right)^{-1}$ now tested by observing oil drops 780 mm — 5 mm

and found to hold accurately so long as $\frac{l}{a} < 0.4$ (otherwise higher powers)

$A = 0.848$ instead of previous $A = 0.817$

Thus new value $e = 4.810 \cdot 10^{-10}$ (probable error 0.1 %)

Mc Keehan Ph. R. 33 p. 153.

a revision of Cunningham's results has revealed some inaccuracies, when these corrected different values of A are obtained

1). smooth elastic spheres $A = 1.5$

2). each impinging mol. enters surface layer and emerges with velocities independent of its direction of initial velocity before coll., but of the same mean square

$A = 1.2$

3). If fraction f of former, fraction of latter type $A = 1.5 \frac{4}{5-f}$

instead of Cunningham $A = 1.63 \frac{1}{2-f}$

4). only heavy in normal direction $A = 1.05$

more convenient form $v = v_1 \left(1 + \frac{B}{ap}\right)$ $\mu = 1833 \cdot 10^{-7}$ (20°C)

A = 1.0	B = 0.0075
1.05	78
1.2	80
1.5	0012

average value of B in four experiments: 0.00724, 724, 826, 729 } 75 i.e. $A = 1.00$

Ph. R. 32, 341, 1911

A. Keshen An examination of the derivation of this factor leads to the conclusion that it should be written:

$$\left[1 + 0.940\,\frac{\lambda}{a}\,\frac{4}{5-f}\right]^{-1}$$

experiments with wax spheres $a = 0.003 - 0.0002$ cm

gave $\left[1 + k\,\frac{\lambda}{a}\right]^{-1}$

Ph. R. 32, 349 1911

Millikan drops evaporating all substances even glycerine, castor oil

only ~~the~~ least volatile gas engine oil, if condenser plate also covered with it, then it remains steady

!! if condenser plate covered with more volatile oil then it increases

λ. 388

μ by discussion of experiments for air = 0.0001785 (C 150)

A = 0.817 empirical

$v = \frac{2}{9}\,\frac{ga^2}{\mu}\,(\sigma - \rho)\,\frac{1+3\gamma}{1+2\gamma}$ $\neq (1+\gamma\mu)$

$\gamma = \frac{\mu}{\beta a} = A\,\frac{l}{a}$ ≠ if l taken by Boltzmann formula $\mu = 0.3502\,\rho\bar{c}\,l$

$\zeta = \frac{\mu}{\beta}$

∴ $\zeta = 0.0000077$

which agrees with Dusher 0.0000076

so that in fact Cunningham theory would give with the same l: A = 0.788 if f = 0

If lower limit were 0 error is of order $\frac{V_0}{c}K$ ~~c~~ c = mean value of α so that to first order of approx this can be taken as K

$$K = \left[\frac{\pi}{h(M+m)}\right]^{1/2}\int_0^\infty \frac{4}{3}\,\alpha\,\bar{V}_0\, e^{-\frac{hmM\alpha^2}{M+m}}\,d\alpha = \frac{4}{3}V_0\sqrt{\pi\frac{M+m}{h^3m^2M^2}}$$

Hence mean impulse, per unit particle per unit time:

$$A\Omega n\left(\frac{\pi}{h}\right)^2\frac{4\pi a^2}{M+m}\;\frac{2}{3}V_0\sqrt{\frac{\pi(M+m)}{h^3m^2M^2}} = \frac{8}{3}a^2V_0 n\sqrt{\frac{\pi Mm}{(M+m)^2}}.$$

If molecules entangled in the particle so that all directions of reemission equally probable, impulses by which the mol. are thrown out from the particle then have no resultant

The impulse at collision in the direction of V_0 is:

$$\frac{Mm}{M+m}\left[\bar{V}_0 + (U-u)\cos\theta + (V-v)\sin\theta\right]$$

If integration effected as before, the mean impulse will be to previous one in the

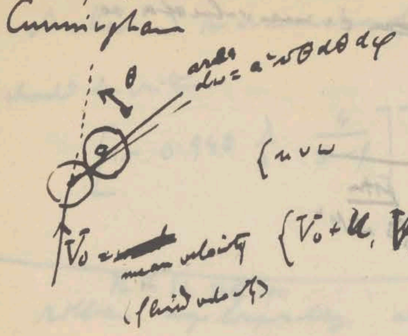
ratio of $\int_0^{\pi}(1+\cos^2\theta)\sin\theta\,d\theta$ / to : $\int_0^{\pi/2} 2\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta \;=\; 2:1$

$$X = \frac{1+}{1+\frac{1}{f+2(1-f)}\;\frac{3}{4}\frac{\lambda}{a}\sqrt{\frac{3\pi}{2}}}$$

$$\rho\frac{\bar{c}\lambda}{3} = \mu$$

PRS, 83, 357, 1910

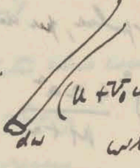
Cunningham



{ u v w   prob. $A e^{-hm(u^2+v^2+w^2)}$ du...

V_0 = mean velocity (fluid velocity) { $V_0 + U$, V, W) $\Omega e^{-hM(U^2+V^2+W^2)}$ dU dV dW

in order that collision may take place in δt; centre of mol. must be in a cylindrical volume



with restriction that it is positive

magnitude of impulse is $I = \frac{2Mm}{M+m}(U + V_0\cos\theta - u)$

probable impulse in direction V_0 per unit time:

$$\iiiint A e^{-h(u^2+v^2+w^2)} I \cos\theta\, n(U + V_0\cos\theta - u)\, dw\, du\, dv\, dw \quad \text{(limits for } u \text{ restricted)}$$

$$= A \frac{n\pi}{hm} 2\pi a^2 \frac{2Mm}{M+m} \iint e^{-hmu^2}(U + V_0\cos\theta - u)^2 \sin\theta\cos\theta\, du\, d\theta$$

multiplying by probab. of U V W, and integrating:

$$\left[A\Omega n\left(\frac{\pi}{h}\right)^2 4\pi \frac{a^2}{M+m}\right] \iiint e^{-h(mu^2+MU^2)}(U + V_0\cos\theta - u)^2 \sin\theta\cos\theta\, d\theta\, du\, dU$$

θ limits $\int_0^{\pi}$ U, u all values consistent with $u < U + V_0\cos\theta$

---

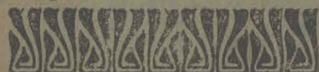
assumption V_0 small in comp with mean velocity

$$K = \iiint e^{-h\left[\frac{m M \alpha^2 + (m+M)^2\beta^2}{m+M}\right]}(\alpha + V_0\cos\theta)^2 \sin\theta\cos\theta\, d\theta\, d\alpha\, d\beta$$

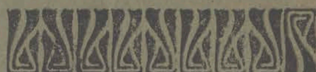
$\alpha = U - u$ $\beta = \frac{MU + mu}{M+m}$

$$= \left[\frac{\pi}{h(M+m)}\right]^{1/2} \int_0^{\pi}\int_{-V_0\cos\theta}^{\infty} e^{-\frac{hmM\alpha^2}{M+m}}(\alpha + V_0\cos\theta)^2 \sin\theta\cos\theta\, d\theta\, d\alpha$$

D. i A.



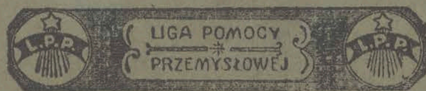
WYRÓB KRAJOWY
MARKA OCHRONNA



[Inhalt des 75]

Göttinger Vortrag





(Krajowa marka ochronna)

O. S.




L W Ó W

$$K = \frac{p}{2}\left[\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} - 1\right]$$

$$W = K\Omega l = \frac{nmc^2}{3}\Omega l \frac{1}{2}\left[\sqrt{\frac{\theta_1}{a}} - 1\right] = \frac{Nmc^2}{2.3}\left[\sqrt{\frac{\theta_1}{a}} - 1\right]$$

$$\varphi = NC[\theta_1 - \theta_2]$$

$$= \frac{Nmc^2}{2}\left[\frac{\theta_1}{\theta_2} - 1\right]$$

$$W_1 = p_1\, dv_1$$

$$W_2 = p_2\, dv_2$$

$$p_2 : p_1 = \sqrt{\theta_2} : \sqrt{\theta_1}$$

$$p_1 dv_1 : p_2 dv_2 = \theta_1 : \theta_2$$

$$\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} - 1 \lessgtr \frac{\theta_1 - \theta_2}{2\theta_2}$$

$$\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} \lessgtr \frac{\theta_1 + \theta_2}{2\theta_2}$$

$$4\theta_1\theta_2 \lessgtr \theta_1^2 + 2\theta_1\theta_2 + \theta_2^2$$

$$0 < (\theta_1 - \theta_2)^2$$

Smoluchowski Ph. Z. 13 p. 11 (1912)

Ehrenhaft Ph. Z. 10, 664 (1909)

$$\frac{3}{2}\frac{10^6}{3.10^{19}} = \frac{1}{2}.10^{-13}$$

$$N = 6.10^{23}$$

$$p = m\frac{nc^2}{3} = R\theta\rho$$

$$N = n\frac{\mu}{\rho}$$

$$n = \frac{N\rho}{\mu}$$

$$m = \frac{\rho}{n} = \frac{\mu}{N}$$

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2}\frac{p}{n} = \frac{3}{2}\frac{p\mu}{N\rho}$$

$$\frac{(4.8)^2 . 10^8 . 28}{2.\ 6.\ 10^{23}} = \frac{23.7}{3}.10^{-15} = \frac{16.1}{3}.10^{-14} = 5.4.10^{-14} = \frac{mc^2}{2}$$

$$\frac{CV^2}{2} = \frac{1}{2}\frac{mc^2}{2}$$

$$V = \sqrt{\frac{1}{C}\frac{mc^2}{2}} \quad \text{kiedy } C = 2\,cm$$

$$= \sqrt{27.10^{-14}} = 5.10^{-7}\ \text{est.}$$

$$= 1.5.10^{-4}\ \text{Volt}$$

Elektr.-Scintill. für den elektrischen Nachweis 1 para $= \frac{1}{300}$ Volt

2 atom $= \frac{1}{20}$ para

wszystkich by było 400 tysięcy z idealnie to

przeciętna mechanicznie $\frac{1}{20}\sqrt{400} = 1$ para !

z powodu tego to da się mierzyć jeszcze oprócz tego o

to żeby to się nie zmieniało wszystko

Cunningham lim $W = a^2\pi\rho c \bar{V} \cdot \frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$

$= \underbrace{1{\cdot}229}_{\text{zamiast } 2} \cdot a^2\pi\rho c \bar{V}$

ogólnie $[f + 2(1-f)]$ ↑

$(2-f)\,1{\cdot}229 = 2$

$f = \frac{2 \cdot 0{\cdot}229}{1{\cdot}229} = 0{\cdot}3$

$f=0$	całkowite niedoskonałe	0·816
$f=1$	całkowite doskonałe	1·63

9031	4771
97425	49715
1·92885 −2	0·97425
0·96442 −1	0·
6021	
0·5665	
− 4771	
0·0894	

Cunningham otrzymał: $\lim W = 2{\cdot}458 \cdot a^2\pi\rho c\bar{V}$

Kuhan Ph Z 12 p 707 (1911)

$$W = 6\pi\eta a u \left[1 + \frac{\lambda}{a}\right]^{-1}$$

$$\lambda_{\text{ośrodku}} = \frac{\mu}{0{\cdot}30967 .\, m N \Omega}$$

$$p = \frac{N m \Omega^2 \pi}{8} = \frac{N m c^2}{3}$$

$$c = \Omega \sqrt{\frac{3\pi}{8}}$$

$$\Omega = c\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

90309	49715
97427	47712
0·92882 −1	0·97427

0·96441
0·49090 −1
0·45531 −1
0·54469

$$= \frac{\mu}{\rho c}\,\frac{1}{0{\cdot}30967 . \sqrt{\frac{8}{3\pi}}}$$

$$\lambda_{\text{ośrodku}} = 3{\cdot}5050 . \frac{\mu}{\rho c}$$

$$\mu = \frac{\lambda c \rho}{3}$$

$$\lambda_{\text{Boltzm}} = \frac{3\mu}{c\rho}$$

$$\lim_{p=0} W = \frac{6\pi a u \mu}{1+\frac{\lambda}{a}} = 6\pi a^2 u \left(\frac{\mu}{\lambda}\right) = 6\pi a^2 u \rho c . 0{\cdot}30967 \sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

$$= 6\pi a^2 u \frac{c\rho}{3} = 2\pi a^2 c\rho . u$$

w Boltzmanie podwojony $\lambda_{\text{ośr}}$ więc W mniejsze

$$= \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_1 g$$

$$u = \frac{2}{3}\frac{a \rho_1 g}{c\rho} \qquad a = \frac{3}{2}\frac{c\rho u}{\rho_1 g} = \frac{3\sqrt{3}\sqrt{R\theta}\,\rho u}{2 g \rho_1}$$

podana przez Reinganum p 1034 . $a = \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{R\theta}\,\rho u}{g\rho_1}$

(Langevin)

$$W = \alpha a^2 u = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_1 g$$

$$a = \frac{3\alpha}{4\pi}\frac{u}{\rho_1 g}$$

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi a \frac{\rho_1 g}{u}$$

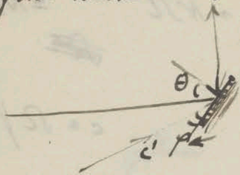
więc $W = \frac{16\pi}{3\sqrt{2\pi}} \sqrt{R\theta}\, a^2 u \rho = \frac{16\sqrt{\pi}}{3\sqrt{6}} c a^2 u \rho$

$$= \frac{16}{3\sqrt{6\pi}} a^2 \pi c \rho u$$

$= \frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\, \pi a^2 c \rho u$ więc to samo co na tej stronie ✓. dla sprężystych

Przy odbiciu sprężystem od powierzchni od [illegible]:

tylko normalna składowa się zmienia



$$d\Delta^2_{\xi\eta\zeta} \quad \frac{n}{\alpha^3} e^{-\frac{[(\xi-u)^2+\eta^2+\zeta^2]}{\alpha^2}} \, d\xi\, d\eta\, d\zeta \;.\; dS \cos\theta$$

$$= \frac{n\,\alpha^3}{\sqrt{\pi^3}} e^{-}$$

Liczba uderzeń:

$$\frac{n}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \iiint_0^\infty e^{-\frac{(\xi-u)^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} \, d\xi\, d\eta\, d\zeta \quad dS\, c\cos\varphi$$

c cos(c, l) + ... [illegible]

$$= [\xi \cos l + \eta \cos m + \zeta \cos n]\, dS$$

$$\int_0^\infty \xi e^{-\frac{(\xi-u)^2}{\alpha^2}} d\xi = \int_{-u}^\infty (\xi+u)\, e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi$$

granice zależą od $\xi\eta\zeta$

dla małych u:

$$e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}+2u\frac{\xi}{\alpha^2}} = e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}}\left[1 + 2u\frac{\xi}{\alpha^2}\right]$$

$$\int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx^2 = \int_0^\infty x e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}$$

$$\int_0^\infty \xi e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi + \frac{2u}{\alpha^2}\int_0^\infty \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi$$

$$\frac{\alpha^2}{2} + 2u\alpha\frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{\alpha^2}{2} + \frac{u\alpha\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\int_0^\infty \xi e^{-\frac{\xi^2}{\beta}} d\xi = \frac{\beta}{2}$$

$$\int e^{-\beta\xi^2} d\xi = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

$$\int_0^\infty e^{-\frac{(\xi-u)^2}{\alpha^2}} d\xi = \alpha\frac{\sqrt{\pi}}{2} + 2u$$

$$\int_0^\infty \xi e^{-\beta\xi^2} d\xi = \frac{1}{2\beta}$$

$$\int \xi^3 e^{-\beta\xi^2} d\xi = \frac{1}{2\beta^2} = \frac{\alpha^4}{2}$$

$$\int_0^\infty \xi^2 e^{-\beta\xi^2} d\xi = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}$$

$$\int \xi^4 \ldots = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}}$$

$$\int \xi^6 = \frac{15}{16}\sqrt{\pi}$$

$$\frac{\frac{1}{2\beta^2}}{\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi\beta}} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

~~$\frac{n\alpha^3}{\sqrt{\pi^3}} dS \int \cos\theta \left[\left(\alpha^2 + \frac{u\alpha\sqrt{\pi}}{2}\right)\alpha\right]$~~

niepewne że obojętne bo taki przeważa
tak dowodzę teraz! ⟹

stycznie składowa obojętna, ciśnienie tylko w kierunku normalnym

tak jak gdyby na pow. dS ciśnienie wskutek prędkości $u\cos\theta$

$$p = 2nm \frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \iiint_{0\ -\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\frac{(\xi-u)^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} d\eta\, d\zeta\, d\xi$$

$$= 2nm \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \xi^2 e^{-\frac{(\xi-u)^2}{\alpha^2}} d\xi$$

$$= \frac{2nm}{\sqrt{\pi}\,\alpha} \left\{ \underbrace{\int_0^\infty \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi}_{} + \frac{2u}{\alpha^2} \int_0^\infty \xi^3 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi \right\}$$

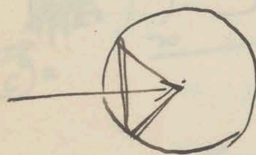
$$\left\{ \frac{\alpha^3\sqrt{\pi}}{4} + 2u\alpha^2 \underbrace{\int_0^\infty \xi^3 e^{-\xi^2} d\xi}_{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$= \frac{2nm}{\alpha} \left[\frac{\alpha^3}{4} + \frac{u\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{nm\alpha^2}{2} + \frac{2nmu\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

$\alpha^2 = \frac{2}{3} c^2 = 2R\theta$

$\alpha = c\sqrt{\frac{2}{3}}$

$$p = \frac{mnc^2}{3} + nmuc\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$



$$W = 2a^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \underbrace{2\pi \sin\varphi\, d\varphi \cos^2\varphi}_{\frac{\cos^3\varphi}{3}\Big|_{\frac{\pi}{2}}^{0}} \cdot \rho c \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot u$$

$$= \frac{4a^2\pi}{3} \rho c \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\, u = \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\, a^2 c\rho u$$

$\frac{\int \xi^3}{\int \xi^2} = \frac{2\alpha\sqrt{\pi}}{\dots}$

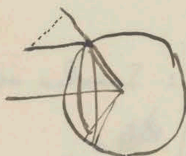
znacznie mniejsze niż tutaj

Niesprężyste uderzenia (przybliżenie)

osobno siły normalne i osobno styczne

normalne: $p = \frac{nmc^2}{3} + \frac{\rho c u}{2}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$ ← niesprawdzone!

styczna: $\frac{nmc}{\sqrt{6\pi}}\, v$



$v = u \sin\varphi$

$$2\,\frac{\rho c u}{\sqrt{6\pi}}\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2a^2\pi \sin^3\varphi\, d\varphi = \frac{8}{3}\,\frac{\rho c u\, a^2\pi}{\sqrt{6\pi}}$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^3\varphi\, d\varphi = \int_0^{\frac{\pi}{2}}\left[\sin\varphi - \sin\varphi\cos^2\varphi\right] d\varphi$$

$$\cos\varphi - \frac{\cos^3\varphi}{3} = \frac{2}{3}$$

$$W_n + W_s = \left[\frac{2\pi}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} + \frac{8}{3}\frac{\pi}{\sqrt{6\pi}}\right]\rho c a^2 u = \frac{4}{3}\pi\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,\rho c a^2 u!$$

$$\| \quad \frac{2}{3}\pi\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

więc tak samo jak poprzednio!



$$p = \frac{nm}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \int_0^\infty \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\cdots} \, d\xi\, d\eta\, d\zeta + \frac{nm}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \int_0^\infty \xi e^{-\frac{(\xi-u)^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} \, d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot \bar{\xi}$$

↑ [illegible] = przy jednem [illegible] [illegible] energii

$$\bar{\xi} = \frac{\frac{nmc^2}{6}}{\frac{nmc}{\sqrt{6\pi}}} = c\sqrt{\frac{\pi}{6}} = \alpha\sqrt{\frac{\pi}{4}}$$

$$\frac{nm}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \xi e^{-\frac{(\xi-u)^2}{\alpha^2}} \, d\xi = \frac{mn\alpha}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{2} + \frac{u}{\alpha}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right] = \frac{\rho c\sqrt{\frac{2}{3}}}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{2} + \frac{u}{c}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\right]$$

$$p = \frac{nmc^2}{6} + \frac{\rho c u}{2}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} + \rho\frac{\alpha^2\sqrt{\frac{\pi}{4}}}{2\sqrt{\pi}}\left[1 + \frac{u}{\alpha}\sqrt{\pi}\right]$$

$$\frac{\rho c^2}{6}\left[1 + \frac{u}{c}\sqrt{\frac{3\pi}{2}}\right]$$

$$= \rho\frac{c^2}{3} + \rho c u\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} + \frac{1}{6}\sqrt{\frac{3\pi}{2}}\right]$$

---

przeciętny ~~[illegible]~~ kwadrat prędkości wpadających:

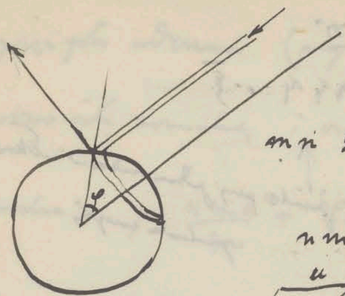
$$\overline{c^2} = \frac{\int_0^\infty\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(\xi-u)^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} \xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta}{\int\int_0 \cdots e^{-\cdots} \xi \, d\xi\, d\eta\, d\zeta} = \alpha^2 + \frac{\int_0^\infty \xi^3 e^{-\frac{(\xi-u)^2}{\alpha^2}} d\xi}{\int_0^\infty \xi e^{-\frac{(\xi-u)^2}{\alpha^2}} d\xi}$$

$$= \alpha^2 + \frac{\int_0^\infty \xi^3 \cdots + \frac{2u}{\alpha^2}\int \xi^4 \cdots}{\underbrace{\int \xi}_{\frac{\alpha^2}{2}} + \frac{2u}{\alpha^2}\underbrace{\int \xi^2 \cdots}_{\alpha^3\frac{\sqrt{\pi}}{4}}} = \alpha^2\left[1 + \frac{\frac{1}{2} + \frac{2u}{\alpha}\frac{3\sqrt{\pi}}{8}}{\frac{1}{2} + \frac{2u}{\alpha}\frac{\sqrt{\pi}}{4}}\right]$$

$$\neq \alpha^2\left[1 + \frac{1 + \frac{u}{\alpha}\frac{3\sqrt{\pi}}{2}}{1 + \frac{u}{\alpha}\sqrt{\pi}}\right] = \alpha^2\left[\frac{3}{2} + \frac{u}{\alpha}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right]$$

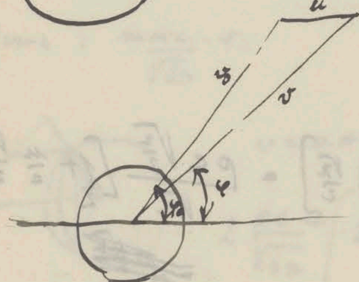
inny sposób

dla sprężystych uderzeń



$$m n \; 2\pi \sin\varphi \, d\varphi \cos\varphi \; v \quad v\left[1+\cos 2\varphi\right] \qquad \underbrace{1+\cos 2\varphi}_{2\cos^2\varphi}$$

$$n m v^2 \; 2a^2\pi \, 2\underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos^3\varphi \, d\varphi}_{a^2\pi}$$



$$\rho\int_0^\infty \underbrace{4\pi v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}}_{\alpha^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4}} dv = 1 = \rho . \alpha^3 . \pi\sqrt{\pi}$$

$$\rho = \frac{1}{(\alpha\sqrt{\pi})^3}$$

$$n m a^2\pi \; \frac{2\pi \sin\varphi_0 \, d\varphi_0}{2} . \cos\varphi . v^2 . \; \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} v_0^2 e^{-\frac{v_0^2}{\alpha^2}} dv_0$$

$$v^2 = v_0^2 + 2 u v_0 \cos\varphi_0 \quad \Big\| \quad v = v_0\left[1 + \frac{u}{v_0}\cos\varphi_0\right]$$

$$v\cos\varphi = v_0\cos\varphi_0 + u$$

$$n m a^2\pi \; \frac{2}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \int v_0^2 e^{-\frac{v_0^2}{\alpha^2}} dv_0 \underbrace{\left[v_0 + \frac{u}{v_0}\cos\varphi_0\right]\left[v_0\cos\varphi_0 + u\right]}_{\left[v_0^2\cos\varphi_0 + u v_0(1+\cos^2\varphi_0)\right]} \sin\varphi_0 \, d\varphi_0$$

$$\int_0^\pi v^4 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv \sin\varphi\cos\varphi \, d\varphi + u v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv \,(1+\cos^2\varphi)\sin\varphi \, d\varphi$$

$$\int_0^\pi (1+\cos^2\varphi)\sin\varphi \, d\varphi = 2 + \frac{2}{3} = \frac{8}{3} \qquad \int v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = \frac{\alpha^4}{2}$$

$$W = \rho a^2\pi \; \frac{\alpha u}{\sqrt{\pi}} \frac{8}{3} = u\rho c \, a^2\pi . \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{3\pi}} = u\rho c \, a^2\pi \frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

otrzymane

nieprzejrzyste ośrodki

Ciało z tą samą prędkością v ośrodku, tylko w dowolnym kierunku

1). zmiana momentu mv

2). . . . . . . $m\cos\varphi\,\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{v\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi\, d\varphi \cos\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi\, d\varphi} = \frac{v}{2}$$

$$n m v^2\, 2a^2\pi \underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \underbrace{\sin\varphi\cos\varphi\left[1 + \tfrac{1}{2}\cos\varphi\right] d\varphi}_{\frac{1}{2}+\frac{1}{6}}}_{a^2\pi\cdot\frac{4}{3}}$$

zresztą rachunek taki sam więc końcowy rezultat

$$W_2 = n\rho c\, a^2\pi\, \frac{16}{9}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

$$W_{\pi} : W_{sp} = \frac{16}{9}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} : 6.0{\cdot}30967\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

$$= 1{\cdot}777 : 1{\cdot}858$$

różnica 5%

W rozrzedzonym stanie

$$\bar{v} = \frac{v_0}{2}$$

$$n m v v_0\, k a^2\pi \frac{4}{3}\, \frac{\sin\varphi_0\, d\varphi_0}{2} \cos\varphi \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} v_0^2 e^{-\frac{v_0^2}{\alpha^2}} dv_0$$

$$= n m a^2\pi \frac{8}{\alpha^3 3\sqrt{\pi}} \underbrace{\int_0^{\pi} v_0^3 e^{-\frac{v_0^2}{\alpha^2}} \left[v_0\cos\varphi_0 + u\right] \sin\varphi_0\, d\varphi_0}_{2u\frac{\alpha^4}{2}}$$

$$= \rho u\, a^2\pi c \frac{8}{3\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$= \rho u\, a^2\pi c\, \frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

więc to samo co tam istotnie zgodnie z poprzednim rachunkiem metodą 443

W wyp. o v. Ar. J. 771 uproszczenie:

$W = a^2\pi\rho c \cdot \frac{2}{3} u$ naturalnie pod założeniem ruchu [illegible]

obecnie dla [illegible]: $a^2\pi\rho c \; \frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$

(19) powinno być: $n = 4 R^2\pi \frac{Nc}{\sqrt{6\pi}}$

a dla zmiany prędkości wynika:

$$\frac{m \; a^2\pi\rho c \; \frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\, u}{a^2\pi\rho c \; \frac{4}{\sqrt{6\pi}}} = \frac{m}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\sqrt{6\pi} = \frac{4m}{3}\frac{u}{M}$$

~~[illegible]~~ [illegible] !!

nie zaś $\frac{2mu}{3M}$!!

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \frac{NR^2\pi c \; 2m\, C}{3M} = \frac{2}{3}\rho c \frac{R^2\pi}{} \qquad M\frac{d^2C}{dt^2} = -\underbrace{\mathfrak{S}}_{W} C$$

$\mathfrak{S} = ?$

Einstein $\Lambda = c\sqrt{\frac{2m}{\mathfrak{S}}}$ [illegible] obecnie dla kuli [illegible] uproszczonej

więc: $\mathfrak{S} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} R^2\pi\rho c$

Einst.

$$\Lambda = \frac{c}{R}\sqrt{\frac{2m}{\frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,\pi N m c}}$$

Smol. corr (26)

$$\Lambda_{S_2} = \frac{8}{3}\frac{c}{\sqrt{4R^2\pi\frac{Nc}{\sqrt{6\pi}}}} = \frac{c}{R}\frac{8}{3}\sqrt{\frac{1}{N\pi c\frac{4}{\sqrt{6\pi}}}}$$

$$\sqrt{\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3}{2}}} \qquad \frac{4}{3}\sqrt{6\pi} =$$

$$\Lambda_E : \Lambda_{S_1} = \sqrt{\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3}{2}}} : \frac{8}{3}$$

$$\Lambda_E : \Lambda_{S_2} = \sqrt{\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3}{2}}} : \sqrt{\frac{32}{9}\sqrt{\frac{3}{2}}}$$

Smol (29) otrzym. $\Lambda = \frac{8}{3\sqrt{\pi}}\frac{c}{R\sqrt{Nc}}$

$\Delta = \sqrt{\overline{\Delta_x^2}} = \sqrt{t}\sqrt{\frac{RT}{N}\,2B}$ $\qquad \Delta = \Delta_x\sqrt{3}$

$B = \frac{1}{6\pi\mu R}$ $\qquad \Delta_x = \sqrt{t}\sqrt{\frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\mu R}} = \sqrt{t}\sqrt{\frac{mc^2}{9\pi\mu R}}$ $\qquad \Delta = \frac{\sqrt{t}\,c\sqrt{m}}{\sqrt{3\pi}\sqrt{\mu R}}$

$B = \frac{1}{\frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,R^2\pi\rho c}$ (sprężyst.) $\qquad \Delta_x = \sqrt{t}\sqrt{\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{\frac{2}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,R^2\pi\rho c}}$

Smol : Einst.

$\frac{8}{3\sqrt{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}}$ $\qquad \Delta_x = \sqrt{t}\sqrt{\frac{mc^2}{\frac{2}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,R^2\pi\rho c}} = \sqrt{t}\sqrt{\frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}}\sqrt{\frac{c}{N}}\cdot\frac{1}{R}$

B niesprężyst. $\qquad \Delta_x = \sqrt{t}\,\frac{1}{R}\sqrt{\frac{9}{8}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}}\sqrt{\frac{c}{N}}$

$\frac{6.4}{9}\sqrt{\frac{2}{3\pi}} =$

Cunningham dokładnie

$W = \frac{6\pi\mu a V}{1 + \frac{9}{4}\frac{\mu}{a\rho c}\sqrt{\frac{3\pi}{2}}}$ $\qquad \lim_{\mu\to 0} W = a^2\pi c V\rho\left(\frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{3\pi}}\right)$

$= a^2\pi\rho c V\cdot\frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$

to samo co i my dla sprężystych

To samo wszystko także przy współczynniku dyfuzji.

więc na dyfuzję będzie to wpływać ni drobny szczególnie ni wcale!

Różnica drobin i makrodrobin

Rozstrzygnięcie indywidualnych różnic w ruchach Br.

Dlaczego Δ_{Smol} za duże w stosunku $\frac{\sqrt{\frac{32}{9}\sqrt{\frac{3}{2}}}}{\sqrt{\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3}{2}}}} = \sqrt{\frac{32}{9}\cdot\frac{4}{3}} = \sqrt{\frac{128}{27}}$

Poprawna Stosszahl w gazie rozkładającym na kulę

Zwiększone momentum każdej cząsteczki: w ciągu sekundy:

$$\frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} \frac{\rho c\, V \sqrt{6\pi}}{4 n c} = \frac{4}{3}V$$

$$R^2\pi \quad vN \quad \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$$

$$= R^2\pi N \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \underbrace{\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv}_{\frac{\alpha^4}{2}} = R^2\pi N \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} = R^2\pi N c \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3\pi}} = 4R^2\pi \frac{Nc}{\sqrt{6\pi}}$$

stimmt

Zamiast wzoru (15) powinno zatem być (rozumujące odwrotnie):

$$\varepsilon \frac{\sqrt{3\pi}}{2\sqrt{2}} = \frac{1}{R} \frac{c}{N} \sqrt{\frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}}\sqrt{\frac{3}{2}\sqrt{\frac{2}{8}}} = \sqrt{3\sqrt{\frac{2}{8}}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \quad \text{zamiast } \frac{8}{3}$$

stosunek $\frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}$ ~~$\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$~~ stimmt

$$(15\text{ corr}) = \quad \Lambda = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{c}{\sqrt{n}} \qquad l = \frac{C}{n}$$

$$= \frac{C}{v}\sqrt{2v} = c\sqrt{\frac{m}{M}}\sqrt{\frac{2}{v}} \qquad mc^2 = MC^2$$

$$\sqrt{\frac{3}{2n}} = \sqrt{\frac{2m}{vM}}$$

$$v = \frac{4nm}{3M} \qquad \lambda = \frac{C}{v} = C\frac{3M}{4nm}$$

$$= \frac{3c}{4n}\sqrt{\frac{M}{m}} \qquad \text{~~}= \frac{4nm}{3M}\sqrt{\frac{m}{M}}\text{~~}$$

Np. w jonie wzorze $n = \frac{4 R^2 \pi N c}{\sqrt{6\pi}}$

$$\lambda = \frac{4m}{3\Sigma} C \frac{4 R^2 \pi N c}{\sqrt{6\pi}} = \frac{16\, m N c}{3\sqrt{6\pi}\, s} \sqrt{\frac{R^2 \pi}{\frac{4}{3} R^3 \pi}}$$

$$\lambda = \frac{16 R^2 \pi N c^2 m \sqrt{m}}{3\sqrt{6\pi}}$$

$$\lambda = \frac{3 c \sqrt{6\pi}}{16 R^2 \pi N c} \sqrt{\frac{M}{m}} = \frac{3\sqrt{6\pi}}{16 \pi R^2 N} \frac{\sqrt{\frac{4}{3}\pi R^3 s}}{\sqrt{m}} = \frac{3\sqrt{8}\,\sqrt{s}}{16\sqrt{R \rho N}}$$

$$= \frac{3}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{s}{R \rho N}}$$

Np. biorąc $R = 0{\cdot}1\,\mu = 10^{-5}$

1 mm Hg $\quad \rho = \frac{0{\cdot}0013}{760}$

$N = \frac{4 \cdot 10^{19}}{760}$

$s = 10$

$$\lambda = \frac{3 \cdot 760}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{10}{10^{-5} \cdot 0{\cdot}0013 \cdot 4 \cdot 10^{19}}}$$

$$= \frac{3}{4\sqrt{2}} \cdot 760 \sqrt{\frac{1}{10^{10} \cdot 5{\cdot}2}}$$

$$= \frac{3 \cdot 760 \cdot 10^{-5}}{4\sqrt{10^4}} = 2 \cdot 10^{-3}$$

$= 0{\cdot}002$ cm

$= 0{\cdot}02$ mm

Wyniki wcale niezadowalające

$$n = \frac{C}{l}$$

$$\Lambda = \sqrt{\frac{3}{2}}\, c \sqrt{\frac{l}{C}} = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} \frac{c\sqrt{m}}{\sqrt{\mu R}}$$

[illegible] $\tau = \frac{l}{C} = \frac{2m}{9\pi \mu R} = \frac{4}{3} \frac{m}{6\pi \mu R}$

Svedberg Zeitschr. Ch. 77 p. 174

Teilchenzahl pro $1000\ \mu^3$ ca. 20 || Diameter ca. $50\ \mu\mu$

$1000 . 10^{-12}$ $\qquad = 50 . 10^{-7} = 0{\cdot}5 . 10^{-5}$

also pro cm³: $20 . 10^9 = 2 . 10^{10}$

mittlerer Abstand $\delta = \frac{1}{\sqrt[3]{2.10^{10}}} = \frac{10^{-3}}{\sqrt[3]{20}} = \frac{1}{3} . 10^{-3}$ $\qquad$ diam : Abstand = 1 : 100

p. 189 Au

$R = \sqrt[3]{\frac{1000}{60}} = \sqrt[3]{16} = 2{\cdot}5\ \mu$

$a = 25\ \mu\mu = 0{\cdot}025\ \mu$

Gummigutt

$R = \sqrt[3]{\frac{1000}{20}} = 4\ \mu$ $\qquad \frac{a}{A} = \frac{1}{40}$

$a = 0{\cdot}1\ \mu$

p. 162

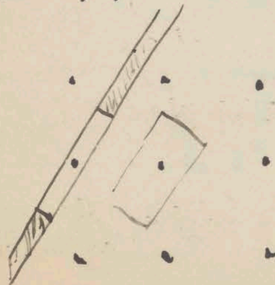
$N = 0{\cdot}16 - 6{\cdot}5 . 10^{10}$ $\qquad \delta = \frac{10^{-3}}{\sqrt[3]{1{\cdot}6}} - \frac{10^{-3}}{\sqrt[3]{65}}$

$2R = 180\ \mu\mu - 38\ \mu\mu$ $\qquad = 1{\cdot}8 . 10^{-5} - 0{\cdot}38 . 10^{-5}$

$\frac{2R}{\delta} = \frac{1{\cdot}8 . 10^{-2}}{0{\cdot}9} = 2 . 10^{-2}$ $\qquad 0{\cdot}38 . 4 = 1{\cdot}5 . 10^{-2}$

Rozrzedzenie zbiorowiska $\frac{\rho}{\rho_0}$ tego samego rzędu —

Jest to zasadnicza różnica gazu i emulsji: w gazie przybytek lub ubytek drobiny nie wpływa wcale na prawdopodobieństwo powstania innych (dopóki jedna z nich nie uderzy) w cieczy jest to połączone z pracą, którą inne wypychają.



Poprawka wzoru Smol $\delta = \frac{2}{\sqrt{\nu}}$

przez uwzględnienie objętości b!

Dotychczas wzór $\delta = \sqrt{\frac{\cdot\cdot}{\frac{\partial p}{\partial \nu}}}$

Wzór eksponencyalny powinien być poprawiony przez uwzględnienie objętości kulek

$$n = n_0 \, e^{-\frac{H\theta}{N} M \left(1-\frac{\delta}{\Delta}\right) z} = n_0 \, e^{-\alpha z}$$

$$\int_0^h n \, dz = \frac{n_0}{\alpha}\left[1 - e^{-\alpha h}\right] = \bar{n} h$$

$$n_0 = \frac{\alpha \bar{n} h}{1 - e^{-\alpha h}}$$ w rozw. większych niż $\neq \alpha \bar{n} h$

$$p = \frac{R\theta}{v-b}$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g$$

$$\frac{R\theta}{(v-b)^2}\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{1}{v} g$$

$$\frac{v}{(v-b)^2} dv = \frac{g\,dz}{R\theta}$$

II $$\int \frac{v\,dv}{(v-b)^2} = \int \frac{dv}{v-b} + \frac{b\,dv}{(v-b)^2} = \lg(v-b) - \frac{b}{v-b} = \frac{gz}{R\theta}$$

dla małych b:

$$\lg(v-b) = \lg v + \lg\left(1-\frac{b}{v}\right) = \lg v - \frac{b}{v} - \frac{b^2}{2v^2}$$

$$\frac{b}{v-b} = \frac{b}{v\left(1-\frac{b}{v}\right)} = \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2}$$

$$\boxed{\lg v - \frac{2b}{v}} - \frac{3b^2}{2v^2} = \frac{gz}{R\theta} \qquad v = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{nm}$$

$$\lg n + 2bnm = -\frac{gz}{R\theta} + \text{const}$$

Nadzwyczaj podrzędne?: $r = \frac{1}{10}$ mm $= 10^{-2}$, $g = 3.10^{-4}$, $h = 1\mu = 10^{-4}$ } kulek koło 1000

V = volum. $= 3.10^{-8}$

$$\frac{b}{V} = \frac{4\frac{4}{3}\pi\left(\frac{1}{2}\right)^3 10^{-12} . 1000}{3.10^{-8}} = \frac{2}{3}.10^{-1} = 0{\cdot}07 \, !!$$

średnie odległości: $\frac{10^{-4}}{\sqrt[3]{3.10^{-11}}} = 10^{-4}.3$

średnica ca. $1\mu = 10^{-4}$!

1 : 3

wpływ musi być taki, że zmniejszenie z wysokością mniej szybko następuje niż gdyby $\kappa = 0$

więc także przypadkiem M byłoby mniejsze lub N większe; więc otrzymuje się za duże N

Istotnie Perrina N wypadło większe niż Millikana; ~~[illegible]~~ podobnie musi wypłynąć przy drugiej metodzie

zmniejszenie ruchów Browna wskutek mniejszej compressibility β (Svedberg) [lub objętości kulek lub przyciągania się]

Ruch Browna obciążony od tego wpływu i istotnie daje mniejsze N

Ruchy Browna

1). Historyczny zarys   Brown, Wiener, Exner... Nägeli, Gouy, ... { Smol. / Einst.   Perrin Ehrenhaft

2). Normalny rozkład pod wpływem ciężkości (Perrin)

Przypadkowe zboczenia

3). Zboczenia od normalnego rozkładu (Svedberg)

Teorya R. Br.

4). Ruchy Browna w gazach   I Einst. II Einst. III Smol. IV Langevin

5). " " cieczach

6). ~~[illegible]~~ Ruchy obrotowe

7). Oznaczenie liczby N (krytyka)

$$p\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{p}}\right) - \frac{\partial L}{\partial p}\right] = -p\frac{\dot{p}}{B} + F_p$$

$$\frac{d}{dt}\left(p\frac{\partial L}{\partial \dot{p}}\right) - \dot{p}\frac{\partial L}{\partial \dot{p}} - p\frac{\partial L}{\partial p} = \uparrow$$

$$B\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\Delta t = \frac{1}{2}\frac{\partial\overline{\Delta^2}}{\partial\alpha}\frac{N}{RT}\ldots\overline{\Delta_1} = 0$$

$$\frac{\partial^2\alpha}{\partial t^2} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}B \qquad \frac{\partial\dot{\alpha}}{\partial t} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha} \qquad B = \frac{1}{K}$$

$$\Delta(\dot{\alpha}) = -\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}t \qquad \sqrt{\overline{\Delta^2}} =$$

Wahrscheinlichkeit von Lagendivergenzen dipolartiger Moleküle einer Flüssigkeit, unter Annahme gleichförmiger innerer Drucke. [Solange im Bereich einer Wirkungssphäre noch alle möglichen Lagen vorkommen, so dass innerer Druck keine Polarität zeigt = Flüssigkeit sobald Vorzugsorientation mit Polarität d. inneren Druckes = ~~Fl~~ Kristall] [illegible]

Stabförmige Moleküle. Reibungen i. d. Mol. [illegible] d.

Wahrscheinlichkeit elektr. Ladungsüberschusses eines Teiles eines Elektrolyten

---

Experimentelle Darstellung Gauss'scher Curven etc. durch ~~Würfeln~~ Würfeln und [illegible]



1).

2). bei Orientierungselastizität

Capillary corrugations

$\frac{1}{60}\cdot\frac{1}{60}\cdot\frac{1}{10} = \frac{1}{\ }$ $\quad 1'' = \frac{10^{-3}}{2\cdot 6}$ $= \frac{1}{2}\cdot 10^{-5}$

$$\alpha\,\delta s = \sqrt{\frac{1}{3}\frac{mc^2}{2}} = \sqrt{\frac{1}{3}\cdot\frac{10^{-13}}{2}} = \sqrt{1{\cdot}6\cdot 10^{-14}} = 1{\cdot}3\cdot 10^{-7}$$



$$y = a \sin \alpha x$$

$$\frac{dy}{dx} = a\alpha \cos \alpha x$$

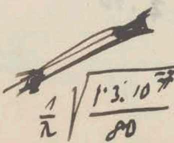
$$\sqrt{1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2} = \sqrt{1+(\alpha a \cos \alpha x)^2} = 1 + \frac{1}{2} a^2\alpha^2 \cos^2 \alpha x$$

$$\frac{2\pi}{\alpha} = \lambda \qquad \alpha = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\frac{1}{2}\int_0^{\frac{\pi}{\alpha}} a^2\alpha^2 \cos^2 \alpha x \, dx}{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\frac{1}{2} a^2\alpha^2 \int_0^{\pi} \cos^2\varphi \, d\varphi}{\pi} = \frac{a^2\alpha^2}{4} = \frac{a^2\pi^2}{\lambda^2}$$

Länge $\lambda = \frac{1}{2} 10^{-4}$

$$\operatorname{tg} y = a\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda} = 6\cdot 10^{-5}$$



$$\alpha \cdot \frac{a^2\pi^2}{\lambda^2} = 1{\cdot}3\cdot 10^{-7}$$

$$\frac{a}{\lambda} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{1{\cdot}3\cdot 10^{-7}}{\alpha}} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{1{\cdot}3\cdot 10^{-7}}{80}} = \frac{1}{\pi}\, 4\cdot 10^{-5} \approx 10^{-5}$$

$= 2''$

Oseen

$\frac{9}{2}\pi\mu \frac{a_1 a_2}{R} \cdot u_0 \, e^{-\gamma(R-\xi)}$

$\gamma R = \frac{u_0 R}{2\mu}$ $u_0 = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3 \rho g}{6\pi a \mu} = \frac{2}{9}\frac{a^2 \rho g}{\mu}$

$= \frac{1}{9}\frac{a^2 \rho g}{\mu^2} R \ll 1$

~~$R \cdot \frac{10^{-8} \cdot 10^3}{9 \cdot 10^{-6}} = 1 \quad R < \frac{1}{p}$~~ $R < \frac{1}{0{\cdot}2}$! point

Pucham ~~Townsend~~ $a = 2{\cdot}6 : 10^{-5}$ bis $10 \cdot 10^{-5}$

$u_0 = 10^{-1}$ Townsend 1903

$a^2 = \frac{9}{2}\frac{\mu u_0}{\rho g} = \frac{9}{2}\frac{10^{-3} \cdot 10^{-1}}{10^3} = \frac{9}{2} \cdot 10^{-7} = 0{\cdot}45 \cdot 10^{-6}$

$R = \frac{1}{\sqrt[3]{6 \cdot 10^4}} = \frac{1}{4} \cdot 10^{-8}$

$a = 0{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$

$\frac{\frac{1}{4} 10^{-2}}{2 \cdot 0{\cdot}001} = 1{\cdot}2.5$

J. J. Thomson 1898 $a = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ $R = \frac{1}{\sqrt[3]{3 \cdot 10^4}} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-1}$

$\gamma R = \frac{(3{\cdot}4)^2 \, 10^3 \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-8}}{9 \cdot 10^{-6}} = \frac{4}{9}$ [illegible]

tedy powinno jeszcze być $\frac{\mu}{\rho}$!

H A Wilson $u_0 = 0{\cdot}02 \cdot \frac{cm}{sek}$ $\frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot R}{2 \cdot 10^{-3}} \ll 1$

$R < \frac{1}{50}$ ~~[illegible]~~

Perrin $2a = ~~0{\cdot}3~~ \,\mu = \frac{1}{4} \cdot 10^{-4}$ $\Delta - \delta = 0{\cdot}21$

$a = \frac{1}{8} \cdot 10^{-4}$ cm $\frac{\frac{1}{64} \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}2 \cdot 10^3}{10^{-4}} \cdot R = \frac{10^{-1}}{300} \cdot R$ sogar für $R = 10^3$

$\frac{R}{3} \cdot 10^{-3} \ll 1$!

Ocena poprawki przez uwzględnienie $\mu \rho$

$R = 10a$

$$\frac{a^3 \rho g}{\mu} < 1$$

$$a < \sqrt[3]{\frac{\mu}{\rho g}} \qquad \text{H}_2\text{O} \quad \sqrt[3]{\frac{10^{-2}}{10^3}} = 2.10^{-2} \qquad \text{Luft} \quad \sqrt[3]{\frac{10^{-4}}{10^{-3}}} = \sqrt[3]{10^{-7}} = 5.10^{-3}$$

?

Lamb p. 554 $\quad \frac{Ua}{\nu}$ small $\quad \frac{u_0 a \rho}{\mu}$

Czy Stokes bez poprawki dla ruchów Browna?

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \rho \frac{U^2}{2} = \frac{mc^2}{2}$$

$$U = \sqrt{\frac{mc^2}{\frac{4}{3}\pi a^3 \rho}}$$

$$\frac{\sqrt{mc^2}}{\mu \; 2\sqrt{a\rho}} < 1$$

$$\sqrt{a\rho} > \frac{\sqrt{mc^2}}{\mu}$$

$$a\rho > \frac{mc^2}{\mu^2}$$

$$a\rho > \frac{10^{-13}}{10^{-4}} = 10^{-9}$$

$m_{O_2} = 0.5.10^{-22} = 5.10^{-23}$

$c = 500 \frac{m}{m} = 5.10^4$

$mc^2 = 5.10^{-23} . 25.10^8$

10^{-13} ...

Więc poprawka Ozeena też nie wchodzi aż dopiero dla wielkości drobinowych

---

Zaderberg p. 48

Kugelgewicht: 0·03125

Stunde etc.	T/2	
2	118·75	Röhre I
4	118·3	
21	118·4	
12	113·3	Röhre II
6		
33	113·4	
9	110·95	III
	111·25	
	110·75	

Nr 1	Nr 2
74·4	74·4
74·2	73·9
75·6	75·9
77·85	77·45
22·05:3	21·65
75·51	75·41

6'27" / 9 17 / 15 44"

6'25" / 9 33" / 15 58"

mittlerer Zeit Abstand:

16"
16·4
14·5
16
14
26·5
15·3"

pro Raum Abstand. $\frac{15·3}{~~6~~} \cdot \frac{1}{75·46} =$ 1847 ~~6559~~ ~~5188~~ 8777 ~~7700~~ 3070

~~= 0·0338~~

~~= 0·0238 mm~~

0·2028 cm
= 2·028 mm

r = 0·989 mm!

b = 0·989
R = 2·028

$6\pi\eta\mu a - \frac{9}{4}\pi\eta\mu \frac{ab}{R}$

$= 6\pi\eta\mu a\left[1 - \frac{3}{2}\frac{b}{R}\right]$

R = a + b + δ

$= 6\pi\eta\mu a \frac{2a - b + 2\delta}{a + b + \delta}$

$V_0 : V = 1 - \frac{3}{2}\frac{b}{R} : 1$

$1 - \frac{3}{4} : 1$

$\frac{1}{4} : 1$

Tyle zaten vide ... 8 ... 0 ...

113·3 : 75·5

... ze wzgl. ... za ...

Wzór Sm. – E. – Perrin

$$p = p_0 e^{-\frac{(\Delta-\delta) g \varphi r}{RT}}$$

ważny dla dowolnie małych ciałek

czy ważny także dla ~~pr~~ jednego gazu śród drugiego?

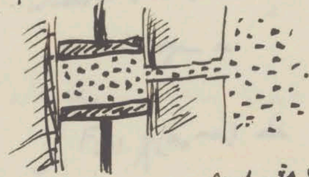
~~Ciś~~ Czy parcie wykonane przez otoczenie w tym wypadku należy włączyć czy nie?

$p = p_1 + p_2$

$= R_1 \rho_1 \theta + R_2 \rho_2 \theta$

parcie: gdyby wpuszczano tyle gazu czystego, ile w każdym cm³ jest zawartego w mieszaninie, jaka gęstość by wynosiła?

$v_1 : v_2 =$



Porówn. Boltzmann I r. 136!

?

Chyba że Archimedes tylko ważny dopóki medium może być uważane za jednostajne

prawo ważne dla gazów [illegible]

$dp_1 = -(\rho_1 - v_1 \rho)\, g\, dy$

$dp_2 = -(\rho_2 - v_2 \rho)\, g\, dy$

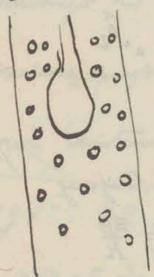
$dp = ~~-\rho + \rho~~ = 0$ $\quad \| v_1 + v_2 = 1$

Czy w poprzednim wzorze jako δ należy wstawić gęstość wody czystej czy całej emulsyi?

Przecież zawsze pozostaje ten sam wzór ale tak że Δ = gęstości substancji badanej, δ = gęstości [illegible] gazu

czy to uzasadnienie [illegible] hypotetyczne [illegible] być!

?



N. p. Arrhenius w emulsyi o cząstkach wielkich opadają cząstki $u = \frac{mg}{6\pi\mu a}$ z jednostajną prędkością

Tutaj parcie [illegible] gęstości emulsyi

Ale jak każda kropelka? One doznają parcia samej ~~czystej~~ cieczy + opór Stokesa?

Krytycyzm: przesunięcia wirtualne w pierwszym wypadku nie są [illegible]

a tak samo i w drugim wypadku!

Właściwie ~~[illegible]~~ suma sił parcia =

Ten sam efekt gdyby kulka zupełnie była! ciężarem dla [illegible] Stokesa

zatem efekt [illegible] kul z prędkością [illegible]

nie całe [illegible] w niej jest także [illegible] gęstości [illegible]...



Ad Elastic p. 375

Länge = 100 cm

Die Verschiebung um 1 cm des Endes

Kraft = $\frac{Mg}{100} = 5.10^{-6}$

auf Schwerpunkt

$M = 5.10^{-7} = 100 \cdot q$

$q = 5.10^{-9}$

$6 < 10^{-4} = 1\mu$

Lichtdruck arbeit?

$\frac{\delta}{2} l a = 10^{-4} \cdot \frac{1.7}{2} \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-5} = 10^{-11}$

also meist Lichtstärke

$\frac{1}{1000}$ Sonnenlicht beträgt!

Ganz gut ausführbar

$\sqrt{\frac{2 \cdot 4.1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 6 \cdot 10^{-10} \cdot \pi 10^{3}}}$

$\sqrt{10^{-7}} = 3.10^{-4}$ cm $= 3\mu$

Bewegungsarbeit?

Entstellt?

$$-\mathcal{D}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=\alpha_0} t\, F(\alpha_0) + \int_{\Delta=0}^{\infty} F(\alpha_0-\Delta)\,\chi(\Delta)\,d\Delta - \int_{\Delta=0}^{\infty} F(\alpha_0+\Delta)\,\chi(\Delta)\,d\Delta$$

$$-2\int \Delta\, F'(\alpha_0)\,\chi(\Delta)\,d\Delta$$

$$\int_0^\infty \Delta\,\chi(\Delta)\,d\Delta = \frac{\Delta}{2} + \frac{1}{2}\int_0^\infty \Delta^2\,\psi(\Delta)\,d\Delta$$

$$F(\alpha) = \varphi\, e^{-\frac{N}{RT}\Phi}$$

$$F'(\alpha) = -\frac{N}{RT}\,\varphi\, e^{-\frac{N}{RT}\Phi}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}\right)$$

$2\int_0^a a^3 \pi\, da = \frac{a^4 \pi}{2}$

$\Delta\varphi = 1$

$\frac{E a^4 \pi}{2 l} = 4.10^{-15}$

$l = \frac{8.10^{11} \cdot 10^{-20}}{16 \cdot 4 \cdot 10^{-15}}$

$a = \frac{10^{-5}}{2}$

$= \frac{10^{6}}{4}$

Biegung

$R = \frac{E\Theta}{M}$

$\Delta\varphi = \frac{l}{R} = \frac{l M}{E\Theta}$ $= \frac{1}{2}\frac{K\Theta}{N}$

$W = \int M \frac{\Delta\varphi}{2} = \frac{l M^2}{2 E\Theta} = \frac{(\Delta\varphi)^2 E\Theta}{2 l}$

Schwerkraftsarbeit $\sim q \rho g \frac{l^2}{2}$

Wärmeenergie bei ... 3.10^{-10} $9.10^9 = 2.7$ dyn

Abweichung des Endes $q \rho g l \frac{l}{2}(1-\cos\varphi) = q\rho g \frac{\delta^2}{4} = 5.10^{-14}$

Also Biegungsarbeit ... minimal:

$\frac{5.10^{11} \cdot 10^{-20}}{12\, l^3} < q \rho g \frac{l^4}{4} \pi . 10^{-10}$

$l = 1$ cm $\frac{\delta}{l} = 0.017 = 1°$

Bronze $q = 10^{-10}\pi$

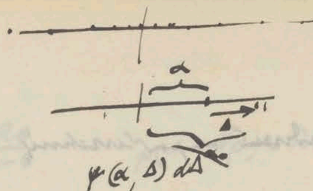
$\rho = 2$ $g = 1000$

$\delta^2\, 10^{-10}\, \frac{\pi \cdot 2.10^3}{4} = 5.10^{-14}$

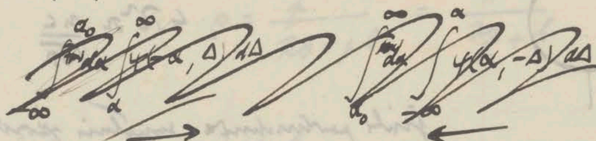
$l^3 > \frac{50}{12}\frac{4}{\pi}\frac{1}{2000} = \frac{5}{2}.10^{-3}$ $l > 1.4.10^{-1} \sim 0.14$ cm

$\delta^2 = \frac{10^{-6}}{\pi}$ $\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi}} 10^{-3}$ cm $= 1.7 \cdot 10^{-2}$ cm $= 0.17$ mm

$$K \frac{d^2\alpha}{dt^2} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}$$



$\psi(\alpha, \Delta)\, d\Delta$ $\qquad$ $\psi(\alpha, \Delta) = \psi(-\alpha, -\Delta)$



$$\int_{-\infty}^{\alpha_0} d\alpha \int_{\alpha}^{\infty} \psi(\alpha, \Delta)\, d\Delta \qquad \int_{\alpha_0}^{\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{\alpha} \psi(\alpha, -\Delta)\, d\Delta$$

Wahrsch. dass Partikel sich (von α aus) um mehr als Δ nach rechts verschiebt

$$\chi(\Delta) = \int_{\Delta}^{\infty} \psi(\alpha, \Delta)\, d\Delta$$

$$\int_{\beta=0}^{\infty} F(\alpha_0 - \beta)\, \chi(\beta)\, d\beta$$

$$= \int_{\alpha_0}^{\infty} F(\mu)\, \chi(\alpha_0 - \mu)\, d\mu$$

Wahrsch. dass Partikel durch α_0 hindurchgeht von links nach rechts

bei beliebigem α $\qquad$ $\alpha_0 - \alpha = \Delta$

$$\int_{-\infty}^{\alpha_0} F(\alpha)\, \chi(\alpha_0 - \alpha)\, d\alpha = - \int_{-\infty}^{0} F(\alpha_0 - \Delta)\, \chi(\Delta)\, d\Delta$$

$$(\Delta\varphi)^2 \cdot \frac{5.10^{11} \cdot 10^{-20}}{l} : \frac{2}{4.10^{-15}}$$

Dla obliczenia [illegible]

potrzebnej do wytworzenia pewnej skręcenia:

miarą przybliżoną będzie szybkość obrotowych ruchów Browna

wzór Einsteina $\sqrt{\overline{\Delta\varphi^2}} = \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\mu R^3}}$ wynosi tylko o ile szybkość [illegible] w granicy [illegible], gdy ślizganie

---

$q \rho g\, l^2 : \frac{E\theta}{l}$

$\rho g\, a^2 l^2 : E \frac{a^4}{12 l}$

pierwszy wyrażnik nie może być dostatecznie mały z wyjątkiem gdyby gęstość wynosiła ≠0

drugi $\frac{500 \cdot 10^9 \cdot a^4}{12} = 5 \cdot 10^{-14}$

$(l=1)$

$a^4 = \frac{10^{-14}}{10^{10}} = 10^{-24}$

$a = 10^{-6}$!

$d = 0.2 \cdot 10^{-5} = 0.02\,\mu$!

Torsion (dla $\Delta\varphi = 1$)

$\frac{I R^4 \pi}{4 l} (\Delta\varphi)^2 = 5 \cdot 10^{-14}$

$\frac{3 \cdot 10^{11} \cdot a^4 \pi}{4 \cdot 10} = 5 \cdot 10^{-14}$

$a^4 = \frac{20 \cdot 10^{-14}}{10^{11}} = 2 \cdot 10^{-24}$

$a = 1.2 \cdot 10^{-6}$ cm

drożej $a = 0.1\,\mu = 10^{-5}$

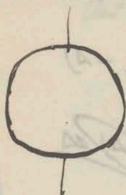
$(\Delta\varphi)^2 = 2 \cdot 10^{-4}$

$\Delta\varphi = 0.014$

$2\Delta\varphi = 2^\circ$

Gaz bardzo rozrzedzony

$$\int \sin^3\varphi\, d\varphi = 2\gamma - \ldots = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$$



liczba uderzeń na powierzchnię

$$4R^2\pi \frac{nc}{\sqrt{6\pi}}$$

jeżeli powierzchnia wypełni szorstko, tak że moment ... stycznego każda uderzająca cząstka otrzymuje moment mv w kierunku stycznym.

Moment tarcia $= \frac{d\varphi}{dt}\, 2\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2r^3\pi \sin^3\varphi\, d\varphi \frac{nc}{\sqrt{6\pi}}\, m r = \frac{8}{3} \frac{r^4 mnc}{\sqrt{6\pi}}$

$$D = \frac{1}{r^4 \rho c}$$

W każdym razie wielkości stałe zawsze proporcjonalne z ...

Experimente über Brown'schen Bewegung von Gummigutt Emulsion in sehr engen Schichten!

Übergang zu festen Körpern!

Aerostatik d. Atm. Gase

$p(v-b) = R\theta \qquad p = \frac{R\theta}{v-b} \qquad p(1-b\rho) = R\theta\rho$

$\rho = \frac{p}{R\theta + pb} = \frac{1}{\frac{R\theta}{p} + b}$

$\frac{dp}{dy} = -\rho g \, dy$

$p = \frac{R\theta\rho}{1-b\rho} \qquad \log p = \lg R\theta + \log\rho - \lg(1-b\rho)$

~~$dp =$~~ $\qquad \frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{b\,d\rho}{1-b\rho} \neq \frac{d\rho}{\rho} + b\,d\rho$

$dp = \frac{R\theta\,d\rho}{1-b\rho} + \frac{b\,R\theta\rho\,d\rho}{(1-b\rho)^2} = R\theta\,d\rho\,[1 + b\rho + b\rho]\ldots$

$R\theta\,d\rho\,[1 + 2b\rho] = -\rho g\,dy$

$\frac{d\rho}{\rho} + 2b\,d\rho = -g\frac{dy}{R\theta}$

$\lg\rho + 2b\rho = -\frac{gy}{R\theta} + \text{const}$

$\lg\frac{\rho}{\rho_0} + 2b(\rho - \rho_0) = -\frac{gy}{R\theta}$

Wasser | Ölas

wyotw absorption?

$\underset{\circ}{OH}$ $\underset{=}{OH}$ $\underset{=}{OH}$

$- + - \;\; + + \;\; - -$

jeżeli zamiast + (acid) to przyjdzie + bliżej i mniejszy pot. Δ

W gazie na objętości v znajduje normalnie v drobin przypadnie n drobin

praca zgniecenia $= \frac{(v-v_0)^2}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0$

$$v - v_0 = v_0\,\frac{n-\nu}{\nu} \qquad W = \frac{1}{2}\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2 v_0^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0$$

jeżeli owe $n-\nu$ drobin są elektrycznie naładowane (każda z nich to same ε)

Do tego przybędzie jeszcze praca elektryczna Φ

Prawdopodob. $e^{-h\Phi}$

N. p. Kula o jednostajnej gęstości

Przede wszystkiem: ? gdyby ⊖ do nieco oddalone, a ⊕ dane na powierzchni samej:

$$\frac{1}{2}\,QV = \frac{Q^2}{2a}$$

$$\frac{(n-\nu)^2 e^2}{2a}$$

więc zależy to od koncentracyi elektrolitu $\left(\frac{\nu}{v_0}\right)$

$$W_1 + W_2 = \frac{(n-\nu)^2}{2}\left[\frac{e^2}{a} + \left(\frac{v_0}{\nu}\right)^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0\right]$$

dla bardzo skoncentrowanych tylko pizm ...

[illegible] $e = 4\cdot10^{-10}$ $\nu_0 = 1$ [illegible]

$a = 1$ $\frac{\partial\nu}{\partial t} = 10^6 \left(\frac{\nu}{7\cdot10^{19}}\right)$

$$16\cdot10^{-20} = \frac{10^6}{7\cdot10^{19}\cdot\nu}$$

$$\nu = \frac{10^6}{3.16\cdot10^{-1}} = \frac{10^7}{50} = 2\cdot10^{+5}$$ o ile tyle ionów na cm³

to one wynikłe równowagi

więc dla koncentracji praktycznych elektrostatycznie tylko pierwszy wzór

podczas gdy dla wysokich rozcieńczeń drugi

o ile tylko drugi wzór, odchylenie prawdopodobne $\sqrt{\overline{\delta^2}} = \sqrt{\nu}$ (Bateman)

więc ładunek $q = \pm e\sqrt{\nu}$

$= 4\cdot10^{-10}\sqrt{10^5} = 10^{-5}$ (elst)

natomiast o ile pierwszy wzór

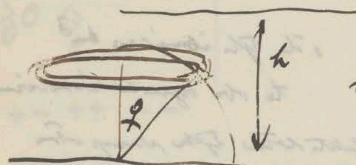
$$(n-\nu)^2 \frac{e^2}{2a} = \frac{mc^2}{4}$$

$$(n-\nu) = \sqrt{\frac{\frac{mc^2}{2}}{\frac{e^2}{a}}}$$ ładunek: $$\pm\frac{\sqrt{\frac{mc^2}{2}\,a}}{\sqrt{0.5\cdot10^{-13}\cdot a}}$$ więc niezal. od koncentracji $\frac{\nu}{\nu_0}$!

$$q = 7\cdot10^{-6} \text{ (elst)}$$

$p = \frac{3}{2} a \mu u \frac{x}{r^3}$ $\qquad u = \frac{2}{9}\frac{\rho g a^2}{\mu}$

$= \frac{\rho g a^3}{3}\frac{x}{r^3} = \frac{\rho g a^3}{3}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right)$



$$\frac{n\rho g a^3}{3}\int_0^R 2\pi\, r\, \gamma\, d\varphi\, dr\, \cos\varphi$$

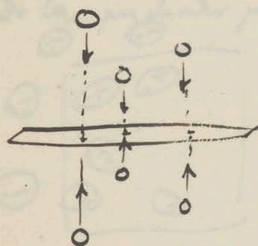
$$R = \frac{h}{\cos\varphi}$$

$\frac{2\pi}{3}a^3\rho g n h$ a wtedy powinno być $\frac{4\pi}{3}a^3\rho g h$! ?

gdyby nie było dna, takie byłoby ciśnienie p pochodzące od każdej kuli.

ale ciśnienie musi być inne bo ciecz nie może przepłynąć przez ścianę

ciśnienie samo jak zwierciadło



wyrównywuje Δp z obu stron daje ciśnienie podwójne

Co w razie równowagi hydrostatycznej ?

czy uwzględnić odbicie o dno? czy jakieś akcje hydrodynamiczne

Kula przybliżająca się lub oddalająca się od ściany doznaje odpychania!

Lamb p. 180, 181

Br. B. in Gelatine   Love p. 182, 183

displ.

$$w = A\left(\frac{x^2}{r^3} + \frac{\lambda+3\mu}{\lambda+\mu}\,\frac{1}{r}\right)$$

approxim $\quad w = A\,\frac{1}{a} \qquad F = 8\pi\mu A\,\frac{\lambda+2\mu}{\lambda+\mu}$

$$= 8\pi\mu A$$

$$w = \frac{F}{8\pi T a}$$

Praca $\quad \frac{wF}{2} = 4\pi T a w^2 = 5{,}10^{-14}$

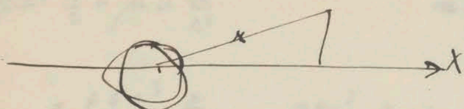
$$w = \sqrt{\frac{5{,}10^{-14}}{12\,aT}} = \frac{10^{-5}}{\sqrt{T}}$$

kiedy $a = 0{,}5\mu = \frac{1}{2}\cdot 10^{-4}$

aby ruch był wyraźnie widoczny musiałoby być $T \lesseqgtr 10^{-2}$

Tymczasem żelatyna wzgl. $10^{-4}\,\frac{kg}{mm^2} = 10^{8}$!! więc nie ma żadnej możliwości dostrzeżenia

chyba że przyjmiemy 10^{-10} części żelatyny



$$u = -\frac{1}{\varpi}\frac{\partial\psi}{\partial\varpi}$$

$$V = \frac{1}{\varpi}\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

$$(V)^2 = \frac{1}{\varpi^2}\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial\varpi}\right)^2\right]$$

$$T = \int (V)^2\, 2\pi\varpi\, d\varpi\, dx$$

$$= \int (V)^2\, 2\pi r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta$$

$$\psi = \frac{3}{4} c a r \left[1 - \frac{1}{3}\frac{a^2}{r^2}\right]\sin^2\theta$$

$$\left(r - \frac{1}{3}\frac{a^2}{r}\right)\sin^2\theta$$

$$= \frac{3}{4} c a \frac{\varpi^2}{r}\left[1 - \frac{1}{3}\frac{a^2}{r^2}\right]$$

$\psi = f(r,\theta)$

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x}$$

$$\frac{\pi}{2} - \theta = \operatorname{arctg}\frac{x}{\varpi}$$

$$-\frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{1}{\varpi}\frac{1}{1+\frac{x^2}{\varpi^2}}$$

$$= \frac{x}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{\varpi}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}$$

$$= \cos\theta\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varpi} = \frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial\varpi} + \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\varpi}$$

$$\theta = \operatorname{arctg}\frac{\varpi}{x}$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\varpi} = \frac{1}{x}\frac{1}{1+\frac{\varpi^2}{x^2}}$$

$$= \sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial\varpi}\right)^2 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2 + \left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)\right]^2$$

$$T = \frac{3}{2}a^2c^2\pi\,(r-a)\left\{3 - \frac{2}{3}\frac{a}{r} + \frac{a}{9r^3}(a^2 + ar + r^2)\right\}$$

$$T = \left\{3 - \frac{2}{3}\frac{a}{r} + \frac{a^3}{9r^3} + \frac{a^2}{9r^2} + \frac{a}{9r}\right\}$$

$$T = \frac{3}{2}c^2\pi a^2 (r-a)\left\{3 - \frac{5}{9}\frac{a}{r} + \frac{1}{9}\frac{a^2}{r^2} + \frac{1}{9}\frac{a^3}{r^3}\right\}$$

jeżeli to ma być = hydrodynam.

$$= \frac{2}{3}a^3\pi\frac{c^2}{2}$$

[illegible] być

$$(r-a)\left[3 - \frac{5}{9}\frac{a}{r} \;--\right] = \frac{4}{9}a$$

więc $(r-a)$ rzędu wielkości a

$$\frac{a}{r} = z$$

$$(1-z)\left[3 - \frac{5}{9}z + \frac{1}{9}z^2 + \frac{1}{9}z^3\right] = \frac{4}{9}z$$

$$(1-z)\left[27 - 5z + z^2 + z^3\right] - 4z = 0$$

$$T = 2\pi \left(\frac{3ca}{4}\right)^2 \iint r^2 dr \sin\theta \, d\theta \left\{ \sin^4\theta \left(1+\frac{a^2}{3r^2}\right)^2 + \left[2 \sin\theta \cos\theta \left(1-\frac{a^2}{3r^2}\right)\right]^2 \right\}$$

$$\iint \frac{r^2 dr \sin^3\theta \, d\theta}{r^4 \sin^2\theta} \left\{ \sin^2\theta \left(1+\frac{2a^2}{3r^2}+\frac{a^4}{9r^4}\right) + 4\cos^2\theta \left(1-\frac{2a^2}{3r^2}+\frac{a^4}{9r^4}\right) \right\}$$

$$\iint r \, dr \sin^3\theta \, d\theta \left(1+\frac{a^4}{9r^4}\right)\left[1+3\cos^2\theta\right] + \iint r \, dr \sin^3\theta \, d\theta \; \frac{2a^2}{3r^2}\left[1-5\cos^2\theta\right]$$

$$\int \sin\theta \cos^2\theta \, d\theta = \frac{2}{3}$$

$$\int_0^\pi \sin^3\theta \, d\theta = \frac{4}{3}$$

$$\int_0^\pi \sin^3\theta \cos^2\theta \, d\theta = \frac{4}{15}$$

$$T = 2\pi\left(\frac{3ca}{4}\right)^2 \left\{ \int r\left(1+\frac{a^4}{9r^4}\right)dr \left(\frac{4}{3}+\frac{4}{5}\right) + \int \frac{2a^2}{3r}\,dr \left(\frac{4}{3}-\frac{4}{3}\right) \right.$$

$$\frac{4.8}{15}$$

$$= 2\pi \frac{9c^2a^2}{16} \cdot \frac{4.8}{15} \left[\frac{r^2-a^2}{2} - \frac{a^4}{2.9}\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{a^2}\right)\right]$$

$$\frac{r^2-a^2}{2}\left[1+\frac{a^2}{9r^2}\right]$$

$$= \frac{6}{5} c^2a^2\pi (r^2-a^2)\left[1-\frac{a^2}{9r^2}\right]$$

$$= 2\pi\left(\frac{3ca}{4}\right)^2 \iint \sin^3\theta \, d\theta \left(1+\frac{2a^2}{3r^2}+\frac{a^4}{9r^4}\right)dr + 4 \sin\theta \cos^2\theta \, d\theta \left(1 - \frac{2}{\ldots}\ldots\right)$$

$$= 2\pi \cdot \frac{9c^2a^2}{16} \left\{ \frac{4}{3}\left\{(r-a) - \frac{2a^2}{3}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{a}\right) - \frac{a^4}{3.9}\left(\frac{1}{r^3}-\frac{1}{a^3}\right) \right.\right.$$

$$\left. + 2(r-a) + \frac{4a^2}{3} \qquad - \frac{2a^4}{3.9}\left(\qquad \right) \right\}$$

$$= \frac{8.9.4\,3a^2c^2\pi}{4.16\,2}\left\{3(r-a) + \frac{2}{3}a\frac{a-r}{r} - \frac{a^4}{9} \; (a-r)\frac{(a^2+ar+r^2)}{r^3}\right\}$$

Lamb p. 584 Resistance to oscillating sphere

$$X = -\frac{4}{3}\pi\rho a^3\left[\frac{1}{2} + \frac{9}{4\beta a}\right]\frac{dU}{dt} - 3\pi\rho a^3\sigma\left[\frac{1}{\beta a} + \frac{1}{\beta^2 a^2}\right]U$$

$$\beta = \sqrt{\frac{\sigma\rho}{2\mu}} \qquad \sigma = \frac{2\pi}{T}$$

$$\left[\frac{1}{2} + \frac{9}{4}\frac{1}{a}\sqrt{\frac{2\mu}{\sigma\rho}}\right] = \left[\frac{1}{2} + \frac{9}{4}\frac{1}{a}\sqrt{\frac{2\mu T}{2\pi\rho}}\right]$$

więc drugi człon do pominięcia, o ile $\frac{\mu}{\rho}T \ll a^2$

biorąc $a = 10^{-4}$ ||| $\frac{\mu}{\rho} =$ ~~0.14~~ 0.01 $T \ll 10^{-6}$

jeśli $\frac{1}{\beta a}$ (bardzo) małe wtedy istotnie

$$X = -\frac{2}{3}\pi\rho a^3\frac{dU}{dt} - ~~3\pi\rho a^3\sigma~~\ 6\pi\mu a U$$

ale w przeciwnym razie?

$$T = \frac{\frac{4}{3}\rho'\pi a^3}{6\pi\mu a} = \frac{2}{9}\frac{\rho' a^2}{\mu}$$

jeśli jako T podstawić czas pewnej drogi swobodnej: biorąc pewny wypadek $= \frac{2}{9} \cdot 10^{-8}$

$$\sqrt{\frac{\mu T}{a^2\pi\rho}} = \sqrt{\frac{2}{9}\frac{\rho'}{\pi\rho}}$$

$$X = -\ldots\left[\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{9}{8}\frac{\rho'}{\pi\rho}}\right]\frac{dU}{dt} - \ldots\left[\frac{1}{\beta a} + \ldots\right]U$$

więc tutaj by owe dodatkowe człony występowały zupełnie zasadniczo

jeśli jednak podstawić czas największych swobodnych dróg, oczywiście to odpada

$$X_x = -p + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \qquad p = -\frac{3}{2}\mu \frac{a x}{r^3} c$$

$$u = c\left[1 - \frac{3}{4}\frac{a}{r} - \frac{1}{4}\frac{a^3}{r^3}\right] - \frac{3}{4}\frac{ca}{r^3}\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right)x^2$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = c\left\{\frac{3}{4}\frac{ax}{r^3} + \frac{3a^3x}{4r^5} + \frac{9}{4}\frac{cax^3}{r^5} - \frac{3}{2}\frac{cax}{r^3} + \dots\right\}$$

$$= c\left\{-\frac{3}{2}\frac{ax}{r^3} + \frac{9}{4}\frac{ax^3}{r^5}\right\} \qquad -3 + \frac{3}{2}$$

$$X_x = 2c\mu\left\{-\frac{3}{4}\frac{ax}{r^3} + \frac{9}{4}\frac{ax^3}{r^5}\right\} = \frac{3c\mu a}{2}\left\{-\frac{\cos\varphi}{r^2} + \frac{3\cos^3\varphi}{r^2}\right\}$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin\varphi\, d\varphi \cos\varphi = \pi \qquad 2\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos^3\varphi\, d\varphi = \frac{2\pi}{4} = \frac{\pi}{2}$$

$$X_x = \frac{3c\mu a\pi}{2}\cdot\frac{1}{2} = \frac{3}{4}c\mu a\pi \qquad c = \frac{2}{9}\rho g\frac{a^2}{\mu}$$

$$= \frac{3}{4}\cdot\frac{2}{9}\cdot\frac{\rho g a^3\pi}{6}$$

Entropie ~~…~~ gen. zgrun.

μ (μ)

Rybczyński $U = \frac{2}{9}\frac{\sigma-\sigma'}{\mu'} g a^2 \; \frac{3(\mu+\mu')}{3\mu+2\mu'}$

Basset $U = \frac{2}{9}\frac{(\sigma-\sigma') g a^2}{\mu}\left[1+\frac{\mu}{\beta a+2\mu}\right]$

Lamb $U = \frac{2}{9}\frac{(\sigma-\sigma') g a^2}{\mu}\;\frac{\left(1+\frac{3\mu}{\vartheta a}\right)^2}{1+4\left(\frac{\mu}{\vartheta a}\right)+6\left(\frac{\mu}{\vartheta a}\right)^2}$

$\mu\frac{\partial u}{\partial n} = \beta u_0 \qquad \beta = \vartheta$

Czł. całkow. równ. wody : w razie $\beta = \vartheta = 0$: $\frac{3}{2} \;\|\; {}^{\text{trzeba}}\,3/2$

$\frac{\beta a+3\mu}{\beta a+2\mu} \;\Big\|\; \frac{(\vartheta a)^2+6\mu(\vartheta a)+9\mu^2}{(\vartheta a)^2+4\mu(\vartheta a)+6\mu^2}$

w razie $\beta a = \mu$:

$\frac{5}{2} \;\Big\|\; \frac{16}{11}$

gdyby równa …:

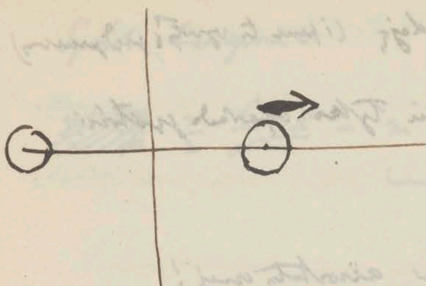
$u = \frac{\frac{4}{3}a^3\pi(\rho-\rho_0)g}{6\pi\mu a}$

$n\frac{4}{3}a^3\pi\cdot\frac{4}{3}a^3\pi(\rho-\rho_0)g = \left(1-\frac{4}{3}a^3\pi n\right)F$

niedokładny w pojedyńcz

Ciśn. parcia wstecz $= \frac{4}{3}a^3\pi g\rho'$

Cały ~~…~~ ciężar pozorny: $\frac{4}{3}a^3\pi g\left(1-\frac{4}{3}a^3\pi n\right)(\rho-\rho_0)$



$$u_0 = \frac{Rc}{4}\left(\frac{3}{r} + \frac{R^2}{r^3}\right) + \frac{3}{4} Rc \frac{x^2}{r^3}\left(1 - \frac{R^2}{r^2}\right)$$

$$p_0 = \frac{3}{2} Rc\mu \frac{x}{r^3}$$

$$u_1 = -\frac{Rc}{4}\left(\frac{3}{\rho} + \frac{R^2}{\rho^3}\right) + \frac{3}{4} Rc \frac{(x+2a)}{\rho^3}\left(1 - \frac{R^2}{\rho^2}\right)$$

$$p_1 = -\frac{3}{2} Rc\mu \frac{(x+2a)}{\rho^3}$$

$$p_{1S} = -\frac{3}{2} Rc\mu\left(\frac{x+2a}{\rho^3}\right) + \underbrace{2(a+x)\frac{\partial p_1}{\partial x} - 4\mu \frac{\partial u_1}{\partial x}}$$

Dzięki wstrząśnięciu cząstki umożliwione zostanie [illegible], właściwie, parcie na każdą z nich jest takie jak z samego rozpuszczalnika (i dlatego wszystko [illegible] w tych) ale z chwilą gdy wszystkie z wyjątkiem uważanej zaczynają opadać według Stokesa zmienia się ono; stąd parcie na tę jedną powinno być jak z przeciętnej gęstości

jeżeli tak to: $F = \frac{4}{3}a^3\pi g(\rho' - \rho_0)$

$= \frac{4}{3}a^3\pi g \; \frac{4}{3}a^3\pi n(\rho - \rho_0)$

Ruch ich powodują przed przyczyny: jeżeli wszystkie na dole [illegible]

$$n\frac{4}{3}a^3\pi u = \left(1 - \frac{4}{3}a^3\pi n\right)u_0$$

$$F = 6\pi\mu a u_0$$

$$u = \frac{2}{9}a^2\pi g(\rho - \rho') = \frac{\frac{4}{3}a^3\pi(\rho - \rho')g}{6\pi\mu a}$$

$$\rho' = \rho_0\left(1 - \frac{4}{3}a^3\pi n\right) + \rho\frac{4}{3}a^3\pi n$$

$$\rho' = \rho_0 + \frac{4}{3}a^3\pi n(\rho - \rho_0)$$

$$n\frac{4}{3}a^3\pi \cdot \frac{4}{3}a^3\pi(\rho - \rho')g = \left(1 - \frac{4}{3}a^3\pi n\right)F$$

$$\rho - \rho' = (\rho - \rho_0)\left(1 - \frac{4}{3}a^3\pi n\right)$$

$$\frac{4}{3}a^3\pi n \cdot \frac{4}{3}a^3\pi(\rho - \rho_0)g = F$$

stimmt!

więc istotnie każda kulka przy opadaniu tylko doznaje parcia równego masie przeciętnej!

nieprawda! To tylko byłby wzór dla [illegible] [illegible] [illegible], [illegible] (różnice) w [illegible] [illegible] [illegible]

To jednak tylko wiemy ~~tto~~ jeśli cząstki wszystkie opadają (i przy to wyrotą i przed pomiarem)

gdy w spoczynku są to znika ten wpływ i stąd parcie tylko zależne od gęstości

samego środka ρ_0

To ważnie przypadek zachodzący w razie równowagi aërostatycznej!

Więc w metodzie Perrina właściwie ma być $\Delta - \delta$
↓
dla środka czystego

zatem gdy gęstość środka $= 0$ (gaz), pozostaje samo Δ

W elektrolizie cieczy elektrolitycznych wprawdzie występują różnice koncentracji, ale zawsze równie wiele jest jonów $\pm$ w każdej objętości, więc nie ma powodu do mówienia o przyrostach koncentracji.

Tymczasem w gazach jonizowanych inaczej: Thomson przyjął w bliskości płyt kondensatora

Sposób Langevina

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\sum x^2 - \underbrace{m\sum\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}_{\frac{H\theta}{N}} = -3\pi\mu a\frac{d\sum(x^2)}{dt} + \underbrace{\sum_1 X x}$$

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}\frac{(\sum_1 x^2)}{t}\Big|_0^t - \frac{H\theta}{N} = -3\pi\mu a\frac{\sum x^2}{t}\Big|_0^t + \frac{\int_0^t \sum_1 X x\,dt}{t}$$

W miarę jak czas t rośnie x będzie rosnąć i $\sum x^2$ będzie rosnąć

Jeżeli naczynie nie jest zamknięte

Oznaczając $\frac{\sum x^2|_0^t}{t} = \xi$

$$\frac{m}{2}\frac{d(\xi)}{dt} + 3\pi\mu a\,\xi = \frac{H\theta}{N}n + \frac{1}{t}\int_0^t \sum X x\,dt = A$$

$$\xi = \frac{A}{3\pi\mu a} + C e^{-\frac{6\pi\mu a}{m}t}$$

Natomiast w naczyniu o ściankach półprzepuszczalnych będzie

$$-\frac{H\theta}{N} = \overline{\sum X x} = p\frac{V}{3}$$

zatem ogólnie

$$\frac{\sum x^2|_0^t}{t} = \frac{\sum_1^n \overline{\Delta x}^2}{t} = \frac{1}{6\pi\mu a}\, n\, p\frac{V}{3}$$

$$\overline{\Delta x}^2 = t\cdot p\frac{V}{3}\frac{1}{6\pi\mu a}$$

więc w razie mniejszej ściśliwości niż BCl, pV większe $\overline{\Delta x}^2$ byłoby większe

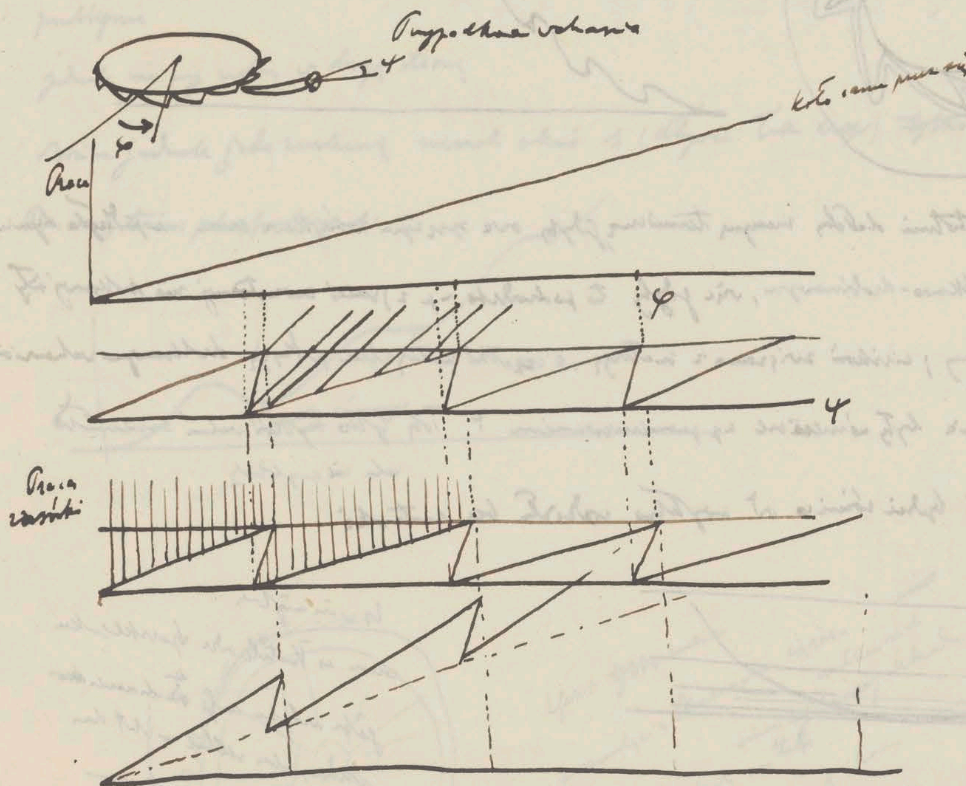
Opór $6\pi\mu a$ podyktowany przez Stokesa: Doppelzählung!

Czy w Einsteina wzorze wzór Stokesa (przy pomocy ciśnienia osmotycznego) nie należy poprawić wzór $\frac{1}{6\pi\mu a}$? wedle ruchu Browna (podobnie jak w analogii) więc w razie równomiernego rozkładu; poprawka z powodu prądu cieczy przeciwległego

Natomiast przy nierównomiernym rozkładzie ~~[illegible]~~ ruchy konwekcyjne.

Czy przez użycie wentyla lub zasówek możnaby przy użyciu wahań przypadkowych przezwyciężyć drugą zasadę?

Przykład: Koło zębate z zastawką



W razie siły sprężystej praca koła rośnie tak: (parabolicznie)

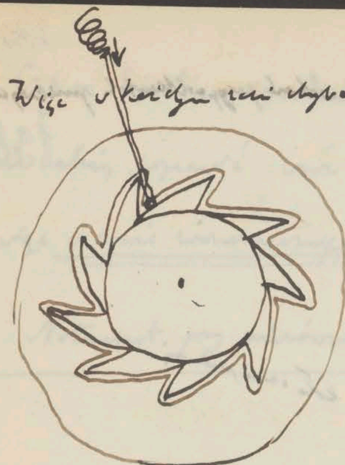
a jeśli do tego zasówka ale bez zwrotnych zębów

to o ile oba ciała pozostają w styczności, więc tworzą jeden system

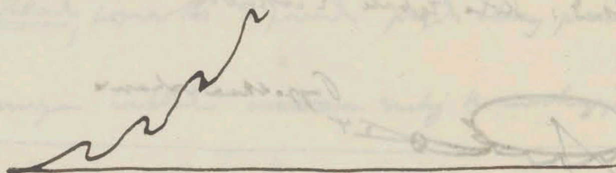
dałoby się to utworzyć, gdyby styczność zasówki się ślizgał w względzie o kontakcie obwodu koła zębatego.

Tobyczywiście nic nie pomogło bo zawsze też małe przesunięcia byłyby możliwe

Więc w których razie chyba zęby zwrotne potrzebne, ale bez swobody ruchu dla zasuwki



więc praca funkcyą kąta φ kształtu:

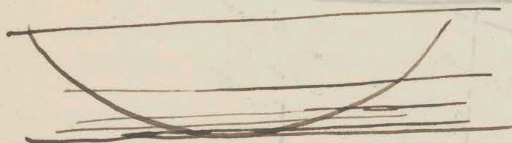


To istotnie dowodzi naszego twierdzenia, gdyby owe sprężyny zasuwkowe same nie podlegały dynamice przypadkowo-drobinowej, więc gdyby to podrzucanie z stałej zewnętrznej nie dostawały siły

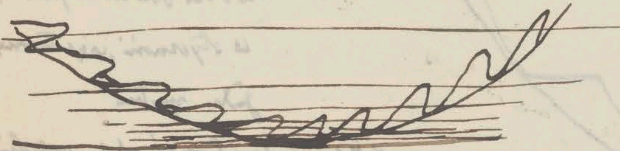
skąd siła nie znany; ciśnienie związane z naturą, a względnie niezależne podlegają drobinowym wahaniom

chyba żeby zasuwka była nieskończenie przy powiększaniu? To tylko wyrówna wahań zmniejszy ale nie amplitudę

Więc tylko ta będzie różnica od wszystkich ruchów bez zastawki



że w miejscach odpowiednych zębów będą większe gęstości



Es wäre möglich
wenn es Ventile oder Sperrklinken
gäbe welche auf den Schwankungen des
wirken, aber selber nicht den
Molekularschwankungen
unterliegen würden

osobliwości tych mechanizmów na tem polega, że nie można ~~po~~ jako dowolnie zmiennej

wziąć ani φ ani ψ bo każdo dochodzi do martwego punktu

albo Dziwi się: przy ruchu w jedną stronę φ może być dowolne i tak całe krzywą system

punktów

jednak nie przy ruchu w drugą stronę

można jednak jako zmienną niezal. obrać s (długość łuku drogi) ~~tylko~~ ...

Praca systemu jako funkcja s:

punkty równowagi

Effekt tylko znosi

przemiany Brownowskie częścią

Es ist unmöglich einen regelmässig wirkenden Automaten zu construieren

welcher (nutzbare Arbeit) aufspeichert u. dadurch ...

fortwährend

~~bis~~ in beliebig langen Zeiten einen endlichen Effekt ansammelt

$W_A dA = e^{-\alpha A} dA$

$\int_0^\infty W_A A\, dA = \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha A}$

$A = \beta t$

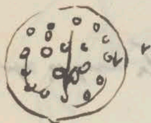
$\lim \left(t e^{-\beta t} \right)_{t=\infty} = 0$ (für jedenfalls β)

Homogeneous

Spherical cloud: if drops very small in comparison to distances

motion in interior like in a fluid drop of equal viscosity

Then motion approximately = resultant of mass motion and Stokes motion



$$U = \frac{2}{9}\frac{\sigma'-\sigma}{\mu} g a^2 \cdot \frac{6}{5} = \frac{4}{15} g a^2 \frac{\sigma'-\sigma}{\mu}$$

$\sigma' = \sigma + nm$

$= \sigma + \frac{4}{3}\alpha^3 \pi \rho . n$

$$= \frac{16}{45} . g a^2 . \frac{\alpha^3 \pi \rho n}{\mu}$$

$u =$

$\frac{2}{9}\frac{\alpha^2}{\mu} g \rho$

$U : u = \frac{8}{5}\pi a^2 \alpha n : 1$

$U = u . \left(\frac{6}{5}\frac{\alpha}{a} n\right) . \frac{4}{3} a^3 \pi$

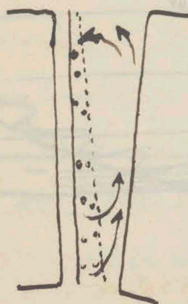
~~$= u \frac{4}{3}\pi\alpha^3 n . \frac{6}{5}\frac{a^2}{\alpha^2}$~~

~~$= u . Vol_{aqu} . \frac{6}{5}\frac{a^2}{\alpha^2}$~~

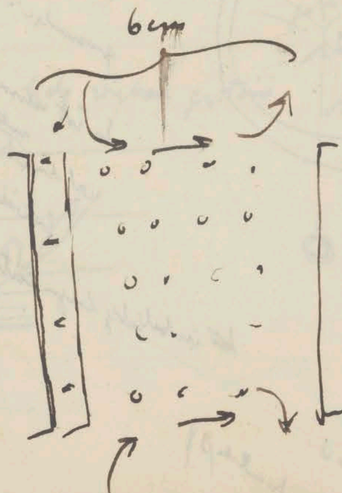
$= u \frac{6}{5}\frac{\alpha}{a} N$



Stokes' law problematic



6 cm



Rutherf. p. 87 p. 35

$i = \frac{11}{33} 10^{-8}$ Amp

$= \frac{1}{3} 10^{-9} = \frac{1}{3} 10^{-10}$ (em)

$= 1$ (est)

~~#~~ $= 2e\, u X$ ~~(...)~~

9.10^{-10} ~~$\frac{...}{150}$~~ ~~10^{-10}~~

$n = \frac{10^{10}}{1350} = 0.7 . 10^{7}$

number per cm^3

$\mu = 150$

$n = 0{\cdot}7 . 10^{7}$ $N = 1{\cdot}4 . 10^{9}$ $F = 1{\cdot}4 . 10^{9} . 4{\cdot}5 . 10^{-10} . \frac{600}{6 . 300} = 2{\cdot}2 . 10^{-1}$

$= 0{\cdot}22$ dyn !

$$U = \frac{F}{6\pi\mu a} = \frac{0{\cdot}22}{6\pi . 3 . 1{\cdot}8 . 10^{-4}} = 22$$



K u W. Pogg. Ann. July 1876

what temperature ?

$\gamma = \frac{8}{p} \left(\frac{dyn}{cm^2}\right)$ $\frac{15}{p}$ H_2

air

$\gamma = \varepsilon\lambda = \frac{3\mu}{\rho c} . \varepsilon$

$\lambda = \frac{3\mu}{\rho c} = \frac{3 . 0{\cdot}000171}{0{\cdot}0013 . 485}$ 513

2·6857
0·1139 − 1
1·7996

0·7101 − 4
− 1·7996
0·9105 − 6

$\lambda_{air} = 0{\cdot}8137 . 10^{-5}$

$\gamma = 7{\cdot}9 . 10^{-6}$

$\varepsilon = \frac{8{\cdot}14}{7{\cdot}90} = 1{\cdot}03\ \lambda$!

$\gamma = \frac{8}{980 . 76 . 13{\cdot}6}$

9912
8808
1335 9031
0055 9105
8976
1013 ‖ 1029

1703
1931
9772

$\lambda = \frac{3 . 0{\cdot}0000086}{0{\cdot}0000899 . 1844.00}$

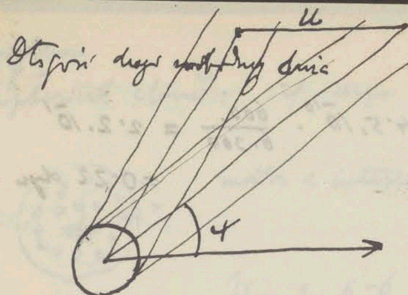
9345 9538
4771 2657
4116 2195
− 2195
1921

$\lambda_H = 1556 . 10^{-5}$

$\gamma = 1{\cdot}48 . 10^{-5}$

$\varepsilon = \frac{1{\cdot}48}{1{\cdot}56} = 0{\cdot}949 . \lambda$!

Odbicie dwóch sąsiednich drzwi



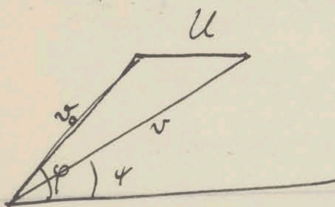
Takie które względem ruchomego układu padają pod kątem przedtem φ, będą teraz posiadać kąt ψ

nie zmienia się bardzo wielka tylko kierunek

Takie cząstki które idą pod kątem ψ

$$A^2\pi \cdot \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi}\; n\, 4\pi v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\, dv \cdot v$$

— więc które w ruchu nieruchomym szły pod kątem φ

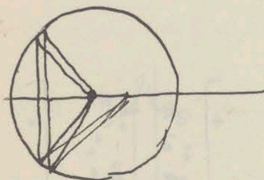


$$v \sin\psi = v_0 \sin\varphi \qquad v \neq v_0\left[1 + \frac{U}{v_0}\cos\varphi_0\right]$$

$$v \cos\psi = v_0 \cos\varphi + U$$

~~$v \cos\varphi\, d\psi = v_0 \cos\psi\, d\varphi$~~

tylko o ile $U < v_0$

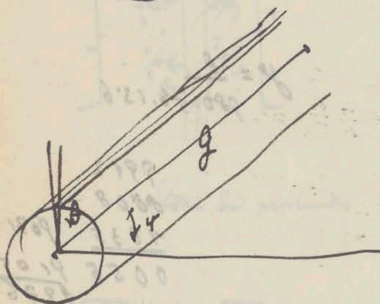


Te które upadają pod kątem ψ więcej tracą ? przestrzeni

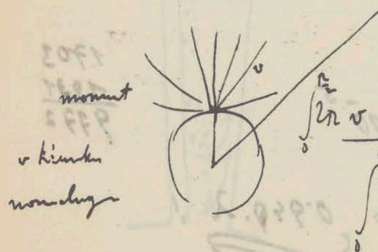
przyjmując absolutny impuls

w kierunku g

tak jak płyty ścianowe



$$\frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin\theta\, d\theta \cos\theta \left(g + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\cos\theta\right)}{\underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin\theta \cos\theta\, d\theta}_{=\pi}} = g - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\,\frac{2}{3}$$



$$\frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi v \sin\varphi\, d\varphi \cos\varphi}{\int_0^{\pi} 2\pi \sin\varphi\, d\varphi} = \frac{v}{2}$$

$$\frac{1}{2}\,\frac{\int_0^\infty 4\pi v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\, dv}{\int_0^\infty 4\pi v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\, dv} = \frac{1}{2}\,\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

v tem vzorcu je tudi v_0
potem v do oblike z ϑ [illegible]

$\frac{v}{2}\cos\psi - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{2}{3}\cos\psi$

$$n\frac{4\pi v_0^2 e^{-\frac{v_0^2}{\alpha^2}} dv_0}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \int_0^\pi \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2}\left[v + \frac{2}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right]\cos\psi$$

$$\sin\psi = \frac{v_0}{v}\sin\varphi = \frac{\sin\varphi}{1+\frac{u}{v_0}\cos\varphi} = \sin\varphi\left[1-\frac{u}{v_0}\cos\varphi\right]$$

$$\cos\psi = \sqrt{1-\frac{\sin^2\varphi}{\left(1+\frac{u}{v_0}\cos\varphi\right)^2}} = \frac{\sqrt{\cos^2\varphi + \frac{2u}{v_0}\cos\varphi + \left(\frac{u_0}{v_0}\right)^2\cos^2\varphi}}{1+\frac{u}{v_0}\cos\varphi} = \cos\varphi\left(1+\frac{u}{v_0\cos\varphi} - \frac{u}{v_0}\cos\varphi\right)$$

$$= \sqrt{1-\sin^2\varphi\left(1-\frac{u}{v_0}\cos\varphi\right)^2} = \sqrt{1-\sin^2\varphi + 2\frac{u}{v_0}\cos\varphi\sin^2\varphi} = \cos\varphi\sqrt{1+\frac{2u}{v_0}\frac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi}}$$

$$\cos\psi = \cos\varphi + \frac{u}{v_0}\sin^2\varphi$$

$$n\frac{4\pi v_0^3 e^{-\frac{v_0^2}{\alpha^2}} dv_0}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \int_0^\pi \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2}\left(\cos\varphi + \frac{u}{v_0}\sin^2\varphi\right)\left[v_0 + \frac{2}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + U\cos\varphi\right]$$

$$\frac{1}{2}\left(v_0+\frac{2}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)\left(\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi + \frac{u}{v_0}\sin^3\varphi\, d\varphi\right) + U\cos^2\varphi\sin\varphi\, d\varphi + \frac{U^2}{v_0}\sin^3\varphi\cos\varphi\, d\varphi$$

$\sin\varphi\,\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi$

$$\frac{1}{2}\left\{\left(v_0+\frac{2}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)\frac{4}{3}\frac{u}{v_0} + U\frac{2}{3}\right\}$$

$\left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{4}{9}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right) u n R\pi n$

$= \frac{22}{9\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2}{3}}\cdot\rho u c R^2\pi$

$= \frac{22}{9}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}u + \frac{2}{3}u + \frac{8}{9}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{u}{v}\right) = \frac{1}{2}\left(2u + \frac{8}{9}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{u}{v}\right) = u + \frac{4}{9}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{u}{v}$$

Torej integrirati od 0 do ∞, če Dirichlet uničiti! $= nu\left[\frac{\alpha\sqrt{\pi}}{2} - \frac{4}{9}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right] = nu\alpha\left(2\sqrt{\pi} - \frac{4}{9\sqrt{\pi}}\right)$

$$= n\left[u - u\frac{4\alpha}{9\sqrt{\pi}}\frac{\int v\, e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\, dv}{\int v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\, dv}\right]$$

$\frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{3}}} = \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{\pi}} = \frac{2}{\alpha\sqrt{\pi}}\, c\sqrt{\frac{2}{3}}$

$$= nu\left[1 - \frac{8}{9\pi}\right]$$

$$R^2\pi\rho u c\sqrt{\frac{2}{3}}\left(2\sqrt{\pi} - \frac{4}{9\sqrt{\pi}}\right)$$

$$\neq 2\sqrt{\frac{6\pi}{3}}$$

$$n \frac{4\pi v_0^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \int_0^{\pi} \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} \left(v_0\cos\varphi + u\sin\varphi\right)$$

$$\frac{1}{2}\int_0^{\pi} \sin\varphi\, d\varphi \left(v_0\cos\varphi + u\right)\left(v_0 + \frac{2}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + u\cos\varphi\right)$$

$$\left(v_0 + \frac{2}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)\left[v_0 \sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi + u\sin\varphi\, d\varphi\right] + u\, v_0 \cos^2\varphi \sin\varphi\, d\varphi + u^2 \cos\varphi \sin\varphi\, d\varphi$$

$$2u \qquad \frac{2}{3}$$

$$= u\left[\frac{4}{3}v_0 + \frac{2}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right]$$

$$n\pi u\left\{\frac{\frac{4}{3}\cdot 4\int v^3}{\alpha^3\sqrt{\pi}} + \frac{4\,\frac{2}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\int v^2}{2\sqrt{\pi}}\right\}$$

$$= 1{,}536$$

$$\frac{8}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{4\cdot 2\cdot\alpha}{4\cdot 3\sqrt{\pi}} = \frac{10}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} = \frac{10}{3}\sqrt{\frac{2}{3\pi}} = \frac{5}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

$$c = \sqrt{3R\theta}$$

$$\rho_0\theta_0 = \frac{p_0}{R}$$

$$p_D \sqrt{\frac{\theta_0}{\theta}}\sqrt{\frac{\rho_0}{10^6}} = \rho\cdot R_D\cdot\theta\sqrt{\frac{\rho_0\theta_0}{10^6\cdot\theta}}$$

$$= \rho\, R_D \sqrt{\theta}\sqrt{\frac{10^6}{10^6 R_D}}$$

$$= \rho\sqrt{R_D\theta} = \frac{\rho c}{\sqrt{3}}$$

1229
307
16

$$p = R\theta\rho$$

$$1 = R\theta\rho_1 \,\|\, \rho_1 = \frac{1}{R\theta}$$

$$\frac{1}{p\sqrt{\rho_1}} = \frac{1}{\sqrt{R\theta}\cdot\rho} = \frac{\sqrt{3}}{c\cdot\rho}$$

$$\frac{6}{1\cdot\sqrt{3}} \qquad 2\,8.$$

7218
23855
56035

7782
56035
21785

Jeśli odrzucimy hipotezę: że odrzucona zostaje z prędkością v ale w dowolnym kierunku

v ~~~~ przypadłoby $v\left(1+\frac{2}{3\sqrt{\pi}}\right)$ zamiast $\left(v+\alpha\frac{2}{3\sqrt{\pi}}\right)$

i w całości byłoby $\frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\left(1+\frac{2}{3\sqrt{\pi}}\right)$ ~~4 11 / 3 9~~ ~~$\frac{4}{3}$~~

4771 49775
2486 2
7257
9010
5753 −1

~~1·3764~~ 0·1386
0·96445 −1
6021
70515
−4771
2288

0031
9742
1·9289 −2

1·69 zamiast 2

~~tzn~~ tzw = 1·69. około

Knudsen bierze λ rzyw

$\lim\left\{\frac{6\pi\mu a v}{1+A\frac{\lambda_H}{a}} : \frac{6\pi\mu}{1+A\frac{\lambda_O}{a}}\right\} = \frac{\lambda_O}{\lambda_H} = \frac{3}{3·505}$ więc byłoby $\frac{6}{3·5} = \frac{12}{7} = 1·71$

prawie identyczne!

. Chodzi więc o to czy Knudsen itd. brał takie λ_H czy λ_O

Knudsen p. 991 kładzie $a = 1$

$\frac{48}{27}\sqrt{\frac{8}{\pi}} = \frac{48}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$

p. 982

$\lim\left[\frac{6\pi\eta R v}{1·037\frac{\lambda}{R}}\right] = 1·64$!

$\lambda = \frac{\mu\sqrt{\frac{\pi}{8}}}{0·30967.}\ \frac{1}{p\sqrt{\rho_1}}$

$= \frac{\mu\sqrt{\frac{3\pi}{8}}}{c\rho\ .\ 0·30967}$

$\lim = \frac{6\pi\mu\ a^2 V.\ c\rho\ .\ 0·30967}{1·037\ \mu}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 1·65$

$\rho_0 \theta_0 = \frac{p_0}{R}$

Thomson Zeeman p 17, „Ions“ p. 8...

~~$\frac{e}{m}$~~ $= 3'4 . 10^{-4}$ $R = 3'3 . 10^{-2}$

$n = 2.7000$ pro cm^3

$\frac{a n}{S}$ pro $cm^3 = 10$

Wilson p 1112

$m = 8'1 . 10^{-12} = \frac{4}{3}\pi a^3$

$a = \sqrt[3]{2 . 10^{-12}} = 1'3 . 10^{-4}$

$q = 48 . 10^{-7}$

$n = \frac{48 . 10^{-7}}{8'1 . 10^{-12}} = 6 . 10^5$

$\frac{na}{S} = \frac{1'3 . 6 . 10}{1} = \underline{80}$!

$m = 4'4 . 10^{-12}$

$q = 10^6$

$a = 10^{-4}$

$= \mu = 1350$ || $a = 0'2$ cm $- 0'075$ $s = 77$ $\sigma =$

$\bar{r} = \sqrt{\frac{\mu}{v \rho}}$

$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (s - \sigma) g}{\mu}$

$\frac{9}{2} . \frac{(1'8)^2 . 10^{-8}}{~~0'00~~13 .} = \frac{9 . 1'6}{1'3} . 10^{-8}$

~~$= 13 . 10$~~

$1'4'4$ $11 . 10^{-8}$ $= 110 . 10^{-9}$

$\bar{r}^3 = \frac{9 . \mu^2}{2 . \sigma (s - \sigma) g}$

$= \frac{9 . 1'3 . ~~14~~ 1'2 . 10^6}{2 . ~~7 . 7~~ . 10^4}$ $1'4$

$= 1'1 . 10^2 = 110$

$\underline{\bar{r} = 5 \text{ cm.}}$

$v = \frac{1}{100}$ ||| $R = \frac{2 . 1350}{\frac{1}{100}}$

Arnold Ladenburg correction [illegible]

$R = 0.815$

$r = 0.066$

$\frac{R}{r} = \frac{81.5}{6.6} = 12$

$v = 4$ cm

$\mu = 0.7$

$\frac{0.815 \cdot 4 \cdot 0.92}{2 \cdot 0.7}$

Oseen: $\frac{R v \rho}{2\mu}$ small J. J. Thomson

$R = 3.10^{-2}$

$v = 0.14$

$\rho = 0.0013$

$\mu = 0.00018$

C. T. R. Wilson

$R = \frac{2\mu}{v\rho}$

$= \frac{2 \cdot 0.00018}{0.14 \cdot 0.0013} = 2$ cm!

$\frac{2 \cdot 0.00018}{0.02 \cdot .000013}$

$= 15$ cm

Perrin $\Delta - \delta = 0.21$

$a = \frac{1}{8} \cdot 10^{-4}$

$v = \frac{2}{9 \cdot 3} \frac{1}{64} \cdot 10^{-8} \cdot \frac{.21 \cdot 10^{3}}{0.04} = \frac{2}{27} \cdot 10^{-5} =$

$= \frac{2}{27} \cdot 10^{-6} = 0.8 \cdot 10^{-6}$

$R = \frac{2 \cdot 0.01}{0.8 \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{40} \cdot 10^{6} = 2.5 \cdot 10^{4}$

Arnold $a = 0.01$ if in vacuo $v = \frac{2}{9} \frac{10^{-4} \cdot 0.5^{2} \cdot 2 \cdot 10^{3}}{0.01} = \frac{1}{9} \cdot 10$ ~~= 1.2 cm~~ 1 cm

$R = \frac{2 \cdot 0.01}{1} = 0.02$ cm

$\sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{3}}} = \sqrt[3]{5 \cdot 10^{-7}}$

$$\bar{r} = \frac{\mu}{\bar{v}\rho} = \sqrt[3]{\frac{9}{2}\frac{\mu^2}{6(s-6)g}}$$

$$\bar{v} = \frac{\mu}{\rho \bar{r}}$$

$r_1 = < 0.6\ \bar{r}$

$$v_1 = \bar{v}\left(\frac{r_1}{\bar{r}}\right)^2$$

$$\frac{r_1}{0.6\ \bar{r}} < 1$$

$$\alpha = \frac{r v \rho}{\mu} = \frac{r_1 v_1 \rho}{\mu}$$

$$= 0.6\ \bar{r}\ \bar{v}\left(\frac{r_1}{\bar{r}}\right)^2 \rho$$

$$= 0.6\ \frac{\rho}{\mu}\ r_1^2\ \frac{\bar{v}}{\bar{r}}$$

$$= 0.6 \cdot \left(\frac{r_1}{\bar{r}}\right)^2$$

$= 0.6$

Arnold:

$$\frac{r_1}{\bar{r}} < 0.6$$

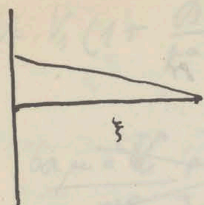
$$r_1 < 0.6 \sqrt[3]{\frac{9}{2}\frac{\mu^2}{6(s-6)g}}$$

$$r_1^3 < (0.6)^3 \frac{9}{2}\frac{\mu^2}{6(s-6)g}$$

$$r_1 \cdot \left(\frac{2}{9}\frac{r_1^2(s-6)g}{\mu}\right)\frac{6}{\mu} < (0.6)^3$$

$= 0.2$

$\alpha = 0.2$



$$U = \int \frac{dy}{\sqrt{\xi^2+y^2}} = 2\log(y+\sqrt{\xi^2+y^2})\Big|_0^b$$

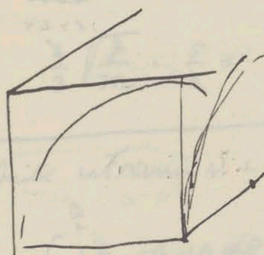
$$= 2\left[\log(b+\sqrt{\xi^2+b^2}) - \log \xi\right]$$

$$\int \log(b+\sqrt{x^2+z^2+b^2}) \, dz = 2\log(b+\sqrt{x^2+z^2+b^2}) - \int \frac{z^2\, dz}{(b+\sqrt{\ \ })\sqrt{\ \ }}$$

$$\int \log(b+\sqrt{x^2+z^2+b^2}) \, dz = 2\log(\ \ ) - \int 2\, dz \left[\frac{1}{(b+\sqrt{\ \ })\sqrt{\ \ }} - \frac{1}{x^2+z^2+b^2}\right]$$

$$-b\sqrt{\ \ }$$

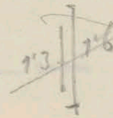
$$b\sqrt{\ \ }^3 + (x^2+\dots)^2$$



Millikan $r = 0.0002$

$h = 1.6$

$$2 \cdot \frac{9}{8} \frac{0.0002}{0.8} - 2\frac{9}{8} \cdot \frac{0.0002}{0.2}$$



~~$l = 1.6$~~

$2 = 1.6$ 1.3 1.6 $\frac{1.6}{0.65}$

$$= 2\,\frac{9}{8}\,\frac{0.0002}{0.4} = \frac{1}{200}$$

.2.

Millikan empirical determination p 380

$(1 + 0{\cdot}817 \frac{\lambda}{a})^{-1}$ $\lambda = \frac{\mu}{0{\cdot}3502 . \rho \Omega}$ (Boltzmann Gastheorie I p 81

9031 $\Omega = c\sqrt{\frac{k}{3\pi}}$

49715
4771
97425
192885 0·4913

$\sqrt{\frac{k}{3\pi}} = 0{\cdot}9212$
55272
147392 : 9

9644
5443
5087

$\lambda = 3{\cdot}099 \frac{\mu}{\rho c}$

16376

~~4606~~
18424

$\mu_t = 0{\cdot}00017856 \left[1 + 0{\cdot}00276(t-15)\right]$

$20° \quad \lambda = 929.10^{-8}$

Whilst Cunningham's theory with this modification gives

$\left[1 + 0{\cdot}788 \frac{\lambda_0}{a}\right]^{-1}$ for $f=0$

If $\lambda = \frac{3\mu}{\rho \Omega}$ then Cunningham's theory

$\left[1 + 1{\cdot}5 \frac{\lambda}{a}\right]^{-1}$ elastisch stimmt

Mc Keehan

$1 + 1{\cdot}2 \frac{\lambda}{a}$ unelastisch in alle Richtungen

$1 + 1{\cdot}05 \frac{\lambda}{a}$ unelastisch normal

$1 + 1{\cdot}00$ empirisch

Exp v Millikan deuten dass letzteres ist (Reinheit?)

$V = V_s \left(1 + \frac{B}{p a}\right)$ B ditto $= 0.0075$

~~$6\pi\mu a \frac{2\bar{V}}{4.5 \cdot 3\mu} \cdot \rho\Omega = \frac{4\pi}{3\pi}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$~~ $a \pi \rho c V$

więc rezultat eksperymentalny Mr. Kuhn: $W = 1.229 \cdot \frac{3}{2}\; a\pi\rho c V$

1.687

1.843

$123 : 7 = 17.6$

---

trzyma Mr. Kuhn rezultat absolutny

$\frac{4}{3}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot \frac{5}{4} =$ $W = 1.535\; a\pi\rho c V$

$\frac{1.5}{1.05} = \frac{30}{21} = \frac{10}{7}$

Jeśli założymy że z tą samą prędkością v odrzucone w dowolnym kierunku

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{2\pi \sin\theta \, d\theta \left(g + \frac{g}{2}\cos\theta\right)}{\pi} = g + \frac{g}{2} \underbrace{2\int_0 \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta}_{2/3}$$

$$= \frac{4}{3} g$$

więc w takim razie cała wielkość $\frac{4}{3}$ razy tak duża

$W = \frac{16}{9}\sqrt{\frac{8}{3\pi}}\; a\pi\rho c V$ (tak jak przeciwko sprężystemu odbiciu) $= 1.64$

identyczne z Kundtem!

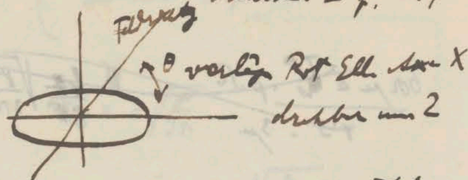
To by odpowiadało wartości $\frac{1.5 \cdot 3}{4} \frac{\lambda}{a} = 1.125 \frac{\lambda}{a}$ ~~[illegible]~~

Jeśli założymy że z tą samą prędkością v odrzucone w kierunku normalnym:

$\int \dots \frac{(g + g\cos\theta)}{\pi} = g + g\,\frac{2}{3} = \frac{5}{3} g$ więc stąd $0.9 \frac{\lambda}{a}$ lub 2.047

Drehungsmoment eines paramagnetischen Ellipsoids im gleichförmigen Felde: Gans p. 87
Winkelm. II p. 219

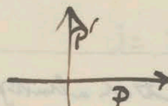
$$N_z = \frac{\kappa^2}{2} V H^2 \sin 2\theta \; \frac{(P-P')}{(1+P'\kappa)(1+P\kappa)}$$



stellt danach sich mit der Längsachse in die Feldrichtung ein

$\left.\begin{matrix} P \\ P' \end{matrix}\right\}$ Entmagnetisierungsfaktoren Gans p. 47

für sehr kleine $\varepsilon = \frac{a-b}{a}$



$$P = \frac{4\pi}{3}\left(1 - \frac{4}{5}\varepsilon\right)$$

$$P = 2\pi(u_0^2-1)\,u_0 \lg\frac{u_0+1}{u_0-1} - 4\pi(u_0^2-1)$$

$$P' = -\pi(u_0^2-1)\,u_0 \lg\frac{u_0+1}{u_0-1} + 2\pi u_0^2$$

$$P - P' = 3\pi(u_0^2-1)\,u_0 \lg\frac{u_0+1}{u_0-1} - 6\pi u_0^2 + 4\pi$$

$$u_0 = \frac{a}{\sqrt{a^2-b^2}} = \sqrt{\frac{a}{a-b}\cdot\frac{a}{a+b}} \neq \sqrt{\frac{1}{2\varepsilon}}$$

$$\lg\frac{1+\frac{1}{u_0}}{1-\frac{1}{u_0}} = 2\left(\frac{1}{u_0} + \frac{1}{3u_0^3} + \frac{1}{5u_0^5}\right)$$

$$= 6\pi(u_0^2-1)\left(1 + \frac{1}{3u_0^2} + \frac{1}{5u_0^4}\right) - 6\pi u_0^2 + 4\pi$$

$$= +6\pi u_0^2 - 6\pi + 2\pi + \frac{6\pi}{5u_0^2} - 6\pi - \frac{2\pi}{u_0^2} - 6\pi u_0^2 + 4\pi$$

$$\neq -\frac{4\pi}{5u_0^2} = -\frac{4\pi}{5}\,2\varepsilon = -\frac{8\pi\varepsilon}{5}$$

$$e = \frac{\sqrt{a^2-b^2}}{a} = \sqrt{2\varepsilon} \qquad \varepsilon = \frac{e^2}{2}$$

$$P = \frac{4\pi}{3}\left(1-\frac{4}{5}\varepsilon\right)$$

$$N_z = -\frac{\kappa^2}{2} V H^2 \frac{8\pi\varepsilon}{5} \sin 2\theta$$

$$= -\frac{4}{5}\pi\varepsilon V \kappa^2 H^2 \sin 2\theta$$

= Drehungsmoment; Arbeit $= \int_0^\varphi N_z\, d\theta = \int_0^\theta \sin 2\theta\, d\theta = \frac{1-\cos 2\theta}{2} = \sin^2\theta$

$dW \sim e^{-\alpha \sin^2\theta}\, d\theta$

~~$\int N_z \cos\theta\, d\theta$~~ $\sin 2\theta\; e^{-\alpha \sin^2\theta}$

$a = 10^{-4}$ cm $= 1\mu$

$V = \frac{4}{3}\pi\, 10^{-12}$

$5 \cdot 10^{-14} = \frac{4}{5}\pi\, \varepsilon\, V \cdot ~~[\,]~~ \cdot K^2 \cdot ~~[\,]~~ H$

$\varepsilon = \frac{1}{2}$ $\qquad V \neq 4 \cdot 10^{-12}$

$H = 10.000$

brange K Eisenchlorid conc. $= 6 \cdot 10^{-5}$
Dichte $\rho = 1{,}5$

$5 \cdot 10^{-14}$ ⁞⁞ $4 \cdot 10^{-12} \cdot 36 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{4}$

$1{,}4 \cdot 10^{-16}$

$10^{-3} = 0{,}01$ mm

trzebaby zrobić $a = ~~3 \cdot 10^{-4} = 0{,}003~~$ mm
stały $~~= 4 \cdot 10~~$
$= 14 \cdot 10^{-4}$

---

brange $\quad$ Vol. $= (0{,}05)^2 \cdot 0{,}01 = 25 \cdot 10^{-6}$

$H = 0{,}2$

$K = 10^{-6}$ $\qquad K = 0{,}135 \cdot 10^{-6}$ [illegible] (Faraday)
$1{,}74 \cdot 10$ [illegible] "

$2{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-12} \cdot 0{,}2 = 0{,}5 \cdot 10^{-17}$ $\qquad$ więc orjentacye znikoma

$= 5 \cdot 10^{-18}$

---

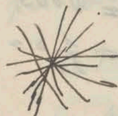
prawdopodobnie Ferromagn. przyjmujemy $J = 10$

$J\, V\, H = 10 \cdot 0{,}2 \cdot V$ $\quad$ $V = \frac{1}{4} \cdot 10^{-13}$ $\quad = 4 a^3$

$a = \sqrt[3]{\tfrac{1}{16} 10^{-13}} = 2 \cdot 10^{-5}$ cm $\qquad$ $(d = 0{,}4\mu$

Analog elektr. vorgegeben ist der Wert κH

$\frac{D-1}{4\pi}$



$\frac{2\pi \sin\theta\, d\theta}{2\pi}\, e^{-\alpha \sin^2\theta}\, d\theta$

$k = 6 \cdot 10^{-5}$

$V = 4 \cdot 10^{-12}$

$7 \cdot \frac{4 \cdot 3}{8} \cdot \varepsilon^2 \cdot \frac{4 \cdot 10^{-24} \cdot 36 \cdot 10^{-8}\, h^2 \cdot 4 \cdot 10^{-8}}{K \cdot 10^{-14}} = 1$

$84 \cdot \varepsilon^2 \cdot h^2 = 10^{8}$

$\varepsilon^2 h^2 = 10^{6}$

$h = 10^{3}$

~~Reibun~~ Widerstand eines Stäbchens in einer verdünnten Gase in Richtung $\perp$

Grössenordnung: $2al\,\rho c V$

Brownsche Bewegung in $\perp$ Richtung $\quad \Delta = \sqrt{t}\sqrt{\frac{H\theta}{N}\frac{1}{al\rho c}}$

$a = 10^{-5}$
$l = 1$

$$\left.\begin{array}{l} H = 8{\cdot}3.10^{7} \\ \theta = 300 \\ N = 6.10^{23} \end{array}\right\} \frac{H\theta}{N} = \frac{8{\cdot}3.10^{7}.300}{6.10^{23}} = 4{\cdot}2.10^{-14}$$

$c = 5.10^{4}$

$\rho = 0{\cdot}0013.\ \alpha$ ← Verdünnung

$$= \sqrt{t}\sqrt{\frac{4{\cdot}2.10^{-14}}{10^{-5}.\ 5.10^{4}.\ 0{\cdot}0013\ \alpha}}$$

$$= \sqrt{t}\sqrt{\frac{4{\cdot}2}{6{\cdot}5}\cdot\frac{10^{-10}}{\alpha}} \neq \sqrt{t}\ \frac{10^{-5}}{\sqrt{\alpha}}$$

besser $\alpha = 10^{-6}$ $\quad \Delta = \sqrt{t}\ 10^{-2}$ cm

co sekundl. 0·1 mm

~~$\Phi = C\int \frac{\sum r f(r).\ e^{-hU_r}}{\int ...} dr$~~

~~$\frac{\partial\Phi}{\partial r} = C\int \sum r f(r)\, e^{-hU_r} dr + C\int \sum f(r)\, e^{-hU_r} dr - C\int(\sum r f(r))^2 e^{-hU_r}$~~

$a = 10^{-5}$

$$\sqrt[4]{\frac{2.4.10^{-14}.\,4}{300.\ 10^{9}.\ \pi.\ 10^{-20}}} = \sqrt{8.10^{-6}}$$

$\Delta\varphi = 3.10^{-3}$

$= 0{\cdot}003$

$= \frac{1}{20}{}^{\circ} = 3'$

$\frac{1}{\sqrt[3]{10^{10}}} = \frac{1}{2}10^{-3} = R$

$2a = 0{\cdot}14\mu = 0{\cdot}14.10^{-4}$

$\frac{2a}{R} = \frac{0{\cdot}014}{\frac{1}{2}} = 0{\cdot}03$

$d = 10^{-5}$

$= 12'$

Spiegelablenkung $24'$

Langevin:

$$m\frac{d^2x_1}{dt^2} = -6\pi\mu a\frac{dx_1}{dt} + \frac{9}{2}\pi\mu a^2\left[\frac{1}{r_{12}}\frac{dx_2}{dt} + \frac{1}{r_{13}}\frac{dx_3}{dt} + \dots\right] + X_1$$

$$m\frac{d^2x_2}{dt^2} = -6\pi\mu a\frac{dx_2}{dt} + \frac{9}{2}\pi\mu a^2\left[\frac{1}{r_{12}}\frac{dx_1}{dt} + \frac{1}{r_{23}}\frac{dx_3}{dt} + \dots\right] + X_2$$

$m\, d^2 \dots$

$$m\left[x_1\frac{d^2x_1}{dt^2} + x_2\frac{d^2x_2}{dt^2} + \dots\right] = -6\mu a a\left[x_1\frac{dx_1}{dt} + x_2\frac{dx_2}{dt}\dots\right] + \frac{9}{2}\pi\mu a^2\left[\frac{1}{r_{12}}\frac{x_1 dx_2 + x_2 dx_1}{dt} + \dots\right] + \left[\overline{X_1 x_1}\dots\right]$$

$$\frac{1}{r_{12}}\frac{d}{dt}(x_1x_2) + \frac{1}{r_{13}}\frac{d}{dt}(x_1x_3) + \dots = \frac{1}{r_{12}}\frac{d}{dt}(x_1^2) + \frac{1}{r_{12}}\frac{d}{dt}(x_2)^2 - \frac{1}{r_{12}}\frac{d}{dt}(x_1-x_2)^2$$

$= -$

$\delta\phi = \delta U + A_p\, dv$

$$\Phi = \Sigma\Sigma\, r f(r) = pV - R\theta$$

$$\underbrace{\Sigma\,\Delta r\cdot f(r)}_{\delta U} + \Sigma\, r f'(r)\, \Delta r = \left[p \dots\right] dv$$

$$\left[\Sigma\, r f(r)\right]_0 = p_0 v_0 - R\theta$$

$$\int_{v_0}^{v}(p-p_0)\,dv = \frac{\partial p}{\partial v}\frac{(v-v_0)^2}{2} + \dots$$

$$\int_{v_0}^{v}(p-p_0)\,dv = p_0v_0\left[\lg\frac{v}{v_0} - \frac{v}{v_0} + 1\right] + \int_{v_0}^{v}\frac{\Phi-\Phi_0}{v}\,dv$$

$$pv = R\theta + \Phi$$
$$= p_0v_0 + (\Phi - \Phi_0)$$
$$p = \frac{p_0v_0 - \Phi_0}{v} + \frac{\Phi}{v}$$

$$\Phi - \Phi_0 = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right)_0(v-v_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial v^2}\right)_0(v-v_0)^2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right)_0\int_{v_0}^{v}\left(1-\frac{v_0}{v}\right)dv = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right)\left[v - v_0 - v_0\lg\frac{v}{v_0}\right]$$

$\lg(1+x) = x - \frac{x^2}{2}$

$- x + x + x$

$$\int_{v_0}^{v}(p-p_0)\,dv = -\left[p_0v_0 - v_0\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right)_0\right]\frac{\delta^2}{2}$$

dla mi można udowodnić że to jest równe $\frac{\partial U}{\partial v}$?

Prawo Maxwella $W(v)\,dv = v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$

$$W(\xi)\,d\xi = A\, e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi \qquad \alpha^2 = 2R\theta$$

$$= A\, e^{-\frac{m\xi^2}{2 R\theta m}} d\xi = A\, e^{-\frac{m\xi^2}{2}\frac{N}{R\theta}} d\xi$$

to jest specyalny wypadek prawa $e^{-\frac{N}{R\theta}} A$

ale nie byłoby np. $v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$

co prawda i tutaj tego nie uwidoczniono

o ile zboczenia tego samego rodzaju co ...

$$W(x)\,dx = e^{\frac{N}{R}S(x)} dx$$

$$= e^{\frac{N}{R}S_0} \cdot e^{-\frac{N}{R}(S_0 - S_x)} dx$$

$$e^{-\frac{N}{R\theta}\left[\delta\varphi + \delta W\right]} dx$$

Entropia S_x którą byłby posiadał system cały

Cały system w danych warunkach

Jeśli zmiana parametru x połączona z pracą to δW

jeśli także ciepło to δQ

Cała trudność w tem co rozumiemy pod S dla stanu odchylonego

Jeśli „available energy" to wszystko dobrze

Schnelligkeit der Änderung der ~~Abw.~~ Abweichungen

in zweierlei Sinn 1). wenn Abweichung ± (vectoriell) so nimmt sie wahrscheinlich ab $\frac{1}{\delta}\frac{d\delta}{dt}$ < (nicht Diffusionsgeschwindigkeit)

2). wenn es sich um Absolutwert der Abw. handelt, so kann dieser zu oder abnehmen,

denn innerhalb der Zeitdauer τ erreicht der Absolutwert einen ... Wert

natürlich hängt das von der Grösse der verflossenen Zeitdauer ab:

falls die ursprüngl. Abw. sehr gross war, wird der Absolutwert nach kurzer Zeit wahrsch. abnehmen
(? längerer " zunehmen ?)

" " klein " " " kurzer oder längerer Zeit eher zunehmen

jedenfalls wird der Absolutwert der Abw. nach langer Zeit identisch werden mit ~~...~~ der mittleren Abweichung

Also Frage:

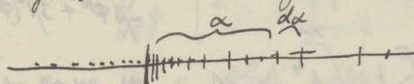
(Gegeben ist anfängliche Abweichung)

2). Wie gross ist der mittlere Quadratwert der Abweichung nach Verlauf der Zeit t?

Strebt jedenfalls der mittler. Abw.-zu, also kann man auch fragen, welche Zeitdauer gilt als Masszahl des Verschwindens des Einflusses der ursprünglichen Lage?

1). Wie gross ist der mittlere Wert der Abweichung nach Verlauf der Zeit t?

3). Wie gross ist die mittlere Verschiebung nach Abl. t?



$$dn = F_{(\alpha)}\, d\alpha = a\, e^{-\frac{N}{H\theta}\Phi_{(\alpha)}}\, d\alpha$$

$$dN = dn\, e^{-\frac{K\xi^2}{2}\frac{N}{H\theta}}\, d\xi = a\, e^{-\frac{N}{\theta H}\left[\Phi_{(\alpha)} + \frac{K}{2}\dot\alpha^2\right]}\, d\alpha\, d\dot\alpha$$

Kraft $-\frac{\partial \Phi_{(\alpha)}}{\partial \alpha}$ bewirkt ~~Änderung der ...~~ Drehimpuls

$$\Delta(\dot\alpha) = \dot\alpha_t - \dot\alpha_0 = -\frac{1}{K}\frac{\partial \Phi_{(\alpha)}}{\partial \alpha}.t$$

$$\dot\alpha_t = \dot\alpha_0 - \frac{1}{K}\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}.t$$

$$\alpha_t = \alpha_0 + t(\dot\alpha)_0 + \frac{t^2}{2}(\ddot\alpha)_0 + \dots$$

$$= -\frac{1}{K}\left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha_0} + \beta(\dot\alpha)_{\alpha_0}\right]$$

$$= \alpha_0 + t(\dot\alpha)_{\alpha_0} - \frac{t^2}{2K}\left[\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_0} + \beta\dot\alpha\right]_{\alpha_0}$$

$$K\frac{d^2\varphi}{dt^2} = -\beta\frac{d\varphi}{dt} - \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}$$

$$\Delta\alpha_t = \Delta\alpha_0 - \frac{t^2}{2K}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2}\right)\Delta\alpha_0 - \left(t + \frac{t^2\beta}{2K}\right)\Delta\dot\alpha$$

~~$$W(\alpha_t)\, d\alpha_t = a\, e^{-\frac{N}{H\theta}\Phi}\, d\alpha_0 \left\{1 - \frac{t^2}{2K}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}\right)_{\alpha_0} - \left(t + \frac{t^2\beta}{2K}\right) e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}\dot\alpha^2}\, d\dot\alpha \dots\right\}$$~~

$$W_{\alpha_t}\, d\alpha_t = W(\alpha_0 \dots \alpha_0 + \Delta\alpha_0)\; W(\dot\alpha \dots \dot\alpha + \Delta\dot\alpha)$$

$$= a\, e^{-\frac{N}{H\theta}\Phi_{(\alpha)}}\, d\alpha\; e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}}$$

$$\dot\alpha_0 = \frac{\alpha_t - \alpha_0 + \frac{t^2}{2K}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_0}{t + \frac{t^2\beta}{2K}}$$

Aus jedem α_0 können die Punkte ins Gebiet $\Delta\alpha_t$ gelangen falls entsprechend $\dot\alpha_0$ gewählt wurde

Anzahl $\alpha_t \dots \Delta\alpha_t$: $\Delta\alpha_t$ nehmen wir gross gegenüber $d\alpha$

$$\int a\, e^{-\frac{N}{H\theta}\Phi}\, d\alpha\; e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}\left(\frac{\alpha_t - \alpha + \frac{t^2}{2K}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}}{t + \frac{t^2\beta}{2K}}\right)^2}\, \frac{\Delta\alpha_t}{t + \frac{t^2\beta}{2K}}$$

Einstein p. 378 streng: $+Bt \frac{\partial F}{\partial\alpha} = \int_0^\infty F(\alpha_0-\Delta)\chi(\Delta)\,d\Delta - \int_0^\infty F(\alpha_0+\Delta)\chi(\Delta)\,d\Delta$

χ hängt von ... ab

$$-B\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha_0} t\, F(\alpha_0) + \int_0^\infty F(\alpha_0-\Delta)\chi(\Delta)\,d\Delta - \int_0^\infty F(\alpha_0+\Delta)\chi(\Delta)\,d\Delta = 0$$

$$\int_0^\infty \left[F(\alpha_0-\Delta) - F(\alpha_0+\Delta)\right]\chi(\Delta)\,d\Delta = 0$$

$$\frac{N}{R\theta} F(\alpha_0)\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_0}\right) = \left(\frac{\partial F}{\partial\alpha_0}\right)$$

$$\int\left[-2\Delta\left(\frac{\partial F}{\partial\alpha}\right)_{\alpha_0} - 2\frac{\Delta^3}{3!}\left(\frac{\partial^3 F}{\partial\alpha^3}\right)_{\alpha_0}\right]\chi(\Delta)\,d\Delta$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial F}{\partial\alpha}\right)_{\alpha_0}\int_{-\infty}^{\infty}\Delta^2\psi(\Delta)\,d\Delta + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 F}{\partial\alpha^3}\right)_{\alpha_0}\int_{-\infty}^{\infty}\Delta^4\psi(\Delta)\,d\Delta$$

$1 \qquad \overline{\Delta^2} \qquad \overline{\Delta^4}$

$e^{-\rho\phi}$

$-\rho\phi' e^{-\rho\phi}$

$[-\rho\phi'' + \rho^2\phi'^2]e^{-\rho\phi}$

$-\rho\phi''' + 3\rho^2(\phi'\phi'') - \rho^3\phi'^3$

$\phi^{(4)} + \phi'\phi''' \cdot \phi''$

$\phi^{(5)} \quad \phi'\phi^{(4)} \quad \phi''\phi''' \ldots$

$$+Bt = \frac{1}{2}\frac{N}{R\theta}\overline{\Delta^2} + \frac{1}{4!}\frac{N}{R\theta}\overline{\Delta^4}\left[\frac{\Phi''' - 3\frac{N}{H\theta}\Phi'\Phi'' + \left(\frac{N}{H\theta}\right)^2\Phi'^3}{\Phi'}\right]$$

wobec tego $\lim \Phi = c\alpha$

a potem $c = 0$ zniknie to wszystko

więc tylko pod tym warunkiem Einsteina wzór ważny

to znaczy ostatnie dla siły zero

---

w razie siły sprężystej $\Phi = +\frac{\gamma\alpha^2}{2}$, $\Phi' = +\gamma\alpha$; $\Phi'' = +\gamma$; $\Phi''' = 0$

$$Bt = \frac{1}{2}\frac{N}{H\theta}\overline{\Delta^2} + \frac{1}{4!}\left(\frac{N}{H\theta}\right)^2\overline{\Delta^4}\left[-\frac{N}{H\theta}\gamma^2\alpha^2 + 3\gamma\right]$$

inny sposób byłby postawić: $\psi(\Delta) = e^{-\mu\Delta^2}(1+\nu\Delta)$

w razie jeżeli wyszedł się z punktu równowagi $\alpha = 0$

$$Bt = \frac{1}{2}\frac{N}{R\theta}\overline{\Delta^2} + \frac{1}{4!}$$

Schwerefeld $\Phi = mg\,y$

$$-\mathcal{D} g t\, e^{-\frac{N}{H\theta} g \alpha} + \int_0^\infty \left[e^{-\frac{N}{H\theta} g(\alpha-\Delta)} - e^{-\frac{N}{H\theta} g(\alpha+\Delta)} \right] \chi(\Delta)\, d\Delta$$

$$-\mathcal{D} g t + \int_0^\infty \left(e^{\frac{N}{H\theta} g\cdot\Delta} - e^{-\frac{N}{H\theta} g \Delta} \right) \chi(\Delta)\, d\Delta = 0$$

$$2 \frac{N}{H\theta} g \int_0^\infty \Delta\, \chi(\Delta)\, d\Delta \quad \Delta$$

$$\frac{1}{\frac{N}{H\theta} g} \left\{ e^{\frac{N}{H\theta} g \Delta} \chi(\Delta) \Big|_0 + \int_0^\infty e^{g \frac{N}{H\theta}} \psi(\Delta)\, d\Delta \right\}$$

$$\int \psi(\Delta)\, d\Delta$$

$$+ \frac{1}{\frac{N}{H\theta} g} \left\{ e^{-\frac{N}{H\theta} \Delta} \chi(\Delta) \Big|_0 + \int_0^\infty e^{-g \frac{N}{H\theta} \Delta} \psi(\Delta)\, d\Delta \right\}$$

$$\int_0^\infty \psi(\Delta) \left[e^{\frac{gN\Delta}{H\theta}} + e^{-\frac{gN\Delta}{H\theta}} \right] d\Delta$$

$$\int_0^\infty \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{gN\Delta}{H\theta} \right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{gN\Delta}{H\theta} \right)^4 + \cdots \right] \psi(\Delta)\, d\Delta$$

$$\mathcal{D} t = \frac{1}{2} \frac{N}{H\theta} \overline{\Delta^2} + \frac{1}{4!} (mg)^2 \left(\frac{N}{H\theta} \right)^3 \overline{\Delta^4} + \cdots$$

$$= \frac{1}{2} \frac{N}{H\theta} \overline{\Delta^2} \left[1 + \frac{1}{12} (mg)^2 \left(\frac{N}{H\theta} \right)^2 \frac{\overline{\Delta^4}}{\overline{\Delta^2}} \right]$$

~~dopełnić~~ — trzeba z ogólnym wzorem

nach vielkości $\mathcal{D}t \cdot \frac{N}{H\theta} (mg)^2$

also während nicht zu langer Zeiten zu vernachlässigen

$$F(\alpha) = F(0) + \alpha F'(0) + \frac{\alpha^2}{2} F''(0) + \cdots$$

$$\frac{H\theta}{N} \mathcal{D} t = \frac{1}{2!} \overline{\Delta^2} + \frac{1}{4!} \overline{\Delta^4} \frac{\left(\frac{\partial^3 F}{\partial \alpha^3}\right)}{\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)} + \frac{1}{6!} \overline{\Delta^6} \frac{\left(\frac{\partial^5 F}{\partial \alpha^5}\right)}{\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)}$$

$$F = e^{-\frac{N}{H\theta} \frac{f}{2} \alpha^2}$$

$$\frac{dF}{d\alpha} = \frac{dF}{\partial(\alpha^2)} \frac{\partial \alpha^2}{\partial \alpha} = 2\alpha \frac{dF}{d(\alpha^2)}$$

$$= \frac{1}{2!} \overline{\Delta^2} - \frac{1}{4!} \overline{\Delta^4} (1.3) \frac{Nf}{H\theta} + \frac{1}{6!} \overline{\Delta^6} (1.3.5) \left(\frac{Nf}{H\theta} \right)^2 - \frac{1}{8!} \overline{\Delta^8} (1.3.5.7) \left(\frac{Nf}{H\theta} \right)^3$$

$$= \frac{1}{2!} \overline{\Delta^2} - \frac{1}{2.4} \overline{\Delta^4} \quad \frac{1}{2.4.6} \quad \frac{1}{2.4.6.8}$$

$$= \frac{1}{1!} \frac{\overline{\Delta^2}}{2} - \frac{1}{1.2} \frac{\overline{\Delta^4}}{2^2} \frac{Nf}{H\theta} + \frac{1}{1.2.3} \frac{\overline{\Delta^6}}{2^3} \left(\frac{Nf}{H\theta} \right)^2 - \quad \mp \frac{1 - e^{-\overline{\Delta^2} \frac{Nf}{2H\theta}}}{\frac{Nf}{H\theta}}$$

Durch Differenzieren nach t erhält man:

$$0 = \int_0^\infty \left[F(\alpha-\Delta) - F(\alpha+\Delta)\right] \underbrace{\frac{d^2\chi(\Delta)}{dt^2}}_{} d\Delta$$

$$= \varphi(\Delta) = a_0 + a_1\Delta + a_2\Delta^2 + \dots$$

Coefficienten $a_0\, a_1\, a_2 \dots$ bestimmbar wenn F gegeben

also $\varphi(\Delta) = f_r(\alpha)$

somit auch $\psi(\Delta) = f_r(\alpha)$! also auch $\psi(\Delta) = \dots$ nicht richtig in allen Falle

Wenn aber $\varphi_\alpha(\Delta)$ ersetzt wird erhält man:

$$\partial t \frac{F'_{(\alpha)}}{\frac{N}{H\theta}} = \overline{\Delta}_\alpha F_{(\alpha)} - \overline{\Delta^2_\alpha}\frac{F'_{(\alpha)}}{2} + \overline{\Delta^3_\alpha}\frac{F''_{(\alpha)}}{3!} - \dots$$

$$\overline{A} = \frac{\int A^{1/2} e^{-\alpha A} dA}{\int A^{-1/2} e^{-\alpha A} dA} = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\frac{Nmc\,\delta^2}{H2} = \frac{N (mc\,\delta\theta)^2}{2H\theta^2 mc}$$

$$\alpha = \frac{N}{2H\theta^2 mc}$$

~~Wenn~~

$$A = \beta\frac{x^2}{2} \quad x = \sqrt{\frac{2A}{\beta}}$$

$$dA = \beta x\, dx$$

sowie $W(A) = a\, e^{-\frac{N}{H\theta}A} dx$

$$W(A)\,dA = a\, e^{-\frac{N}{H\theta}A} \frac{dA}{\sqrt{A}}$$

$$W(\varphi)\,d\varphi = a\,\sqrt{\varphi}\, e^{-\alpha\varphi}\, d\varphi$$

$$\int \frac{e^{-\alpha\varphi}}{\sqrt{\delta\varphi}} \dots = \frac{H\theta^2 mc}{N}$$

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi} = \frac{H\theta}{N}$$

also ebenso auch

$$\frac{Nmc}{H} = \frac{3}{2}n \qquad \frac{\sqrt{\delta\varphi^2}}{\varphi} = \dots \qquad \sqrt{\overline{\delta^2}} = \sqrt{\frac{H}{Nmc_v}} = \sqrt{\frac{2}{3n}}$$

Wenn also

$$W(\delta)\,d\delta = A\, e^{-\frac{3}{4}n\delta^2} d\delta$$

Falsch!

φ ist eine quadratische Function der Geschw. und die Wahrsch. bezieht [?] sich auf Geschwind.

also ist $\overline{\delta^2} = \frac{H}{2Nmc}$

~~Es müsste also sein:~~

$$W(\delta)\,d\delta = A\,\delta\, e^{-\frac{Nmc}{H}\frac{\delta^2}{2}} d\delta$$

in diesem Falle wäre sichtbar $\frac{\int \delta^2 W}{\int W} = \frac{2H}{Nmc}$?

$$\frac{\overline{\delta^2}}{\dots} = \frac{1}{2}\frac{4}{3n}$$

$$W(\delta)\,d\delta = \dots e^{-\frac{3}{4}n\delta^2} d\delta$$

$$\overline{\delta^2} = \frac{\int \delta^{3/2} e^{-\frac{3n\delta^2}{4}} d\delta}{\int \delta^{1/2} \dots} = \frac{1}{4\alpha} = \frac{1}{3n}$$

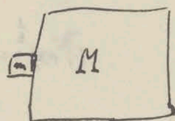
stimmt

$$-(S_0 - S_1) = \int_0^1 \frac{\delta\varphi}{\theta}$$

loss of available energy Ryan p. 61, 67

$$\delta\varphi_1 = c_v\, d\theta_1 m_1$$

$$\int c_v \frac{d\theta}{\theta}$$



$\frac{d\theta_2}{\theta_2}$

nach ausgeglichenem Zustand S_0 θ_0

$$m\theta_1 + M\theta_2 = (m+M)\theta_0$$

$$m\, d\theta_1 = -M\, d\theta_2$$

$$= m_1 c_v \int_0^1 \frac{d\theta_1}{\theta_1} - M c_v \int_0^1 \frac{\frac{m}{M}\, d\theta_1}{\frac{m+M}{M}\theta_0 - \frac{m}{M}\theta_1}$$

$$\int_0^1 \frac{m\, d\theta_1}{(m+M)\theta_0 - m\theta_1}$$

$$= m \lg \frac{\theta_1}{\theta_0} + M \lg\left[\frac{(m+M)\theta_0 - m\theta_1}{M\theta_0}\right]$$

$$\lg\left(1 + \frac{m}{M}\left(1 - \frac{\theta_1}{\theta_0}\right)\right)$$

$$\theta_1 = \theta_0 [1+\delta]$$

$$\frac{S_0 - S_1}{c_v} = m \lg(1+\delta) + M \lg\left[1 - \frac{m}{M}\delta\right]$$

$$= m\left[\delta - \frac{\delta^2}{2} + \frac{\delta^3}{3}\right] - M\left[\frac{m}{M}\delta - \frac{m^2}{M^2}\delta^2\right]$$

$$- m\delta + \frac{m^2}{M}\delta^2$$

$$=$$

$$= -m\frac{\delta^2}{2}$$

$$W(\delta)\, d\delta = A\, e^{-\frac{N}{R} m c_v \frac{\delta^2}{2}}\, d\delta$$

$$m c_v \frac{\overline{\delta^2}}{2} = \frac{H}{2N}$$

$\sqrt{\overline{\delta\varphi^2}} = ?$

$$m c_v \sqrt{\overline{\delta^2}}\, \theta = \theta \sqrt{\frac{H}{N} m c}$$

Dagegen $\sqrt{\overline{\Delta\theta^2}} = \theta \sqrt{\frac{H}{N} \frac{1}{mc}}$ also desto kleiner je grösser m

z.B. für 1 l. Wasser $m = 10^3$ $\frac{H\theta}{N} = 4.10^{-14}$

$\sqrt{\overline{\delta\varphi^2}} = 300\sqrt{\frac{4.10^{-11}}{300}} = \frac{3.\sqrt{40}.10^{-4}}{\sqrt{300}} = [illegible] 10^{-4}$ g.cal. $= 10^{-5}$ dyn $=$ [illegible] äquivalent der Hebung von 1 kg um $\frac{1}{17}$ mm

Sonne $m = 2.10^{33}$ $c = 0.2$

$\theta = 6.10^3$

$6.10^3 \sqrt{80.10^{-14}.2.10^{33}.2.10^{-1}} = 6.10^3 [32.10^{18}]^{1/2} = 6\sqrt{32}.10^{13} = 10^{14}$ g.cal

$$e^{+\frac{N}{H\Theta} c\left[m\, \lg(1+\delta) + M\, \lg(1-\frac{m}{M}\delta)\right]}$$

$$(1+\varepsilon)^{\frac{1}{\varepsilon}} = e$$

$$= (1+\delta)^{+mc\frac{N}{H\Theta}} \underbrace{(1-\frac{m}{M}\delta)^{+Mc\frac{N}{H\Theta}}}$$

$$= e^{mc\frac{N}{H\Theta}\delta}$$

$$= \left[\frac{e^{\delta}}{1+\delta}\right]^{-mc\frac{N}{H\Theta}}$$

also müssen Schwankung kolossal zunehmen sobald

$$mc\frac{N}{H\Theta} = 1$$

$$W(\delta)\, d\delta = \left[\frac{1+\delta}{e^{\delta}}\right]^{mc\frac{N}{H\Theta}} \cdots d\delta$$

z.B. $c = 1$

$$m = \frac{4 \cdot 10^{-14}}{300} = \frac{4}{3}\pi a^3$$

$$a \neq \left[\frac{10^{-14}}{300}\right]^{1/3} = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$a = 0.2\mu\,!$$

$$= \left[3.3 \cdot 10^{-17}\right]^{1/3}$$

$$= 3 \cdot 10^{-6}\ \text{cm} = 0.03\mu\,!$$

für Gas $m = n\frac{\mu}{N}$ $c = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}\frac{R}{\mu}$

$$\boxed{\text{Exponent} = \frac{3}{2}n}$$

Ehrenfest Encykl. p. 57

$$\frac{\overline{(E-\bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} = \frac{\overline{\delta\varphi^2}}{\varphi^2} = \frac{1}{3n}$$

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{3n}}$$

$$c = \frac{3}{2}R$$

$$\sqrt{\frac{H\Theta}{NMc}}$$

$$\sqrt{\frac{2H\Theta}{3NMR}} = \frac{2}{3}\frac{\Theta\mu}{NM}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{3}\frac{\Theta}{n}}$$

~~$\overline{\delta\varphi} = \frac{\varphi}{\sqrt{3n}} = mc\frac{\Theta}{\sqrt{3n}}$~~ stimmt!

Annahme $a = 0.2\mu = 2 \cdot 10^{-5}$

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{300}$$

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{17} \qquad \Delta\theta = 12^\circ\,!$$

$\overline{\delta^2} = \frac{H}{N m c}$ $\frac{H}{N} = 1{\cdot}3 . 10^{-16}$

brown'sche Gas, $a = 0{\cdot}2 \mu = 2.10^{-5}$ $m = 4.8.10^{-15} \cdot 1{\cdot}3 . 10^{-3}$

$c = 0{\cdot}17$

$$\frac{1{\cdot}3 . 10^{-16} . 10^{3}}{32.13.10^{-15} . 0{\cdot}17} = \frac{10^{2}}{32.1{\cdot}7} = > 1$$

$$\frac{H}{N\, 4 a^3} = 0{\cdot}0012 . \; 0{\cdot}17$$

$$a^3 = \frac{1{\cdot}3 . 10^{-16}}{4 . 0{\cdot}2 . 10^{-3}} = 1{\cdot}6 . 10^{-13}$$
$$= 0{\cdot}16 . 10^{-12}$$

entsprechend also: $a = 0{\cdot}5 . 10^{-4} = 0{\cdot}5 \mu$ $\overline{\delta^2} = 1$

$d = \left[\frac{1}{1000}\text{ mm}\right]$

Termoelemente? verschweissen? mit Drähten von $0{\cdot}4 \mu$ Durchmesser?

Widerstand eines solchen Drahtes $4 . 10^{-10}$ $\frac{40.00 \; 4.10^{-10}}{} = 1{\cdot}6 . 10^{-6}$

1 Ohm pro $1{\cdot}6 . 10^{-6}$ cm!

Kommt es bei Thermoelektr. auf ~~Quer~~ Querschnitt an?

$$\frac{\int v^6 e^{-\dots}}{\int v^2 e^{-\dots}} = \frac{15}{4} \frac{\dots}{\alpha^4} = \frac{15}{4} \frac{4}{9} c^4 = \frac{5}{3} c^4$$

$$\overline{\left(\frac{v^2 - c^2}{c^2}\right)^2} = \frac{v^4}{c^4} - 2 + 1$$

$$= \frac{2}{3}$$

normale Anzahl Ionen $+\frac{\nu}{2}$ $-\frac{\nu}{2}$ Concentration $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

$+ \quad \nu(1+\delta) \qquad \frac{1}{2}(1+\delta)$

$- \quad \nu(1-\delta) \qquad \frac{1}{2}(1-\delta)$

Durch osmotischen Druck aufzuwendende Arbeit wenn $\nu(1\pm\delta)$ das ihnen zugehörige Volumen einnehmen

A_ω

wie bei Gasmolekülen

$$e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} = e^{-\frac{N}{H\Theta}\cdot\left(\frac{H\Theta}{N}\frac{\nu\delta^2}{2}\right)}$$

$$A_\Omega = \frac{H\Theta}{N}\nu\delta^2$$

Ausserdem elektrische potentielle Energie: Ladungsüberschuss $\Phi = 2\nu\delta e$

verteilt auf Volumen V auf alle möglichen Arten

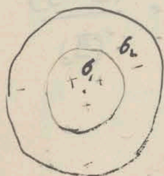
mittlere Energie

$$\overline{W} = \frac{\sum W e^{-\frac{N}{H\Theta}W}}{\sum e^{-\frac{N}{H\Theta}W}}$$

abhängig von Gestalt und Grösse V und auch von der Umgebung

Grössenordnung Kugel mit gleichförmiger Volumendichte

während sich in der Umgebung die äquivalente − Ladung [illegible]



Annahme: Kugelschalen-Lagerung

gleichförmig im Innern und gleichförmig im Äussern

$$U_{1r} = \frac{4}{3}\pi r_1^2\sigma_1 + 2\pi(a_1^2 - r_1^2)\sigma_1 - 2\pi(a_2^2 - a_1^2)\sigma_2$$

$$U_{2r} = \frac{4}{3}\pi\frac{a_1^3\sigma_1}{r_2} - \frac{4\pi}{3}\frac{r_2^3 - a_1^3}{r_2}\sigma_2 - 2\pi(a_2^2 - r_2^2)\sigma_2$$

~~Kugelschale~~ Kugel allein hat pot. Energie $\frac{32}{15}a_1^5\pi^2\sigma_1^2$

mit Umhüllung: für $a_2 = a_1$ $\frac{16.33}{5.49}a_1^5\pi^2\sigma_1^2$ fast dasselbe!

$$4\pi\left[\int_0^{a_1} U_{12}\sigma_1 r_1^2\,dr_1 + \int_{a_1}^{a_2} U_{22}\sigma_2 r_2^2\,dr_2\right]$$

$$4\pi^2 a_1^5 \sigma_1^2\left\{\frac{4}{15}-\frac{2}{5}+\frac{2}{3}\right\}$$ ($\frac{8}{45}$) $= \frac{32}{15}\pi^2 a_1^5 \sigma_1^2$

$$= 4\pi\left\{\frac{4}{3}\pi\sigma_1^2\frac{a_1^5}{5} - 2\pi\sigma_1^2\frac{a_1^5}{5} + 2\pi\left[a_1^2\sigma_1^2 - (a_2^2-a_1^2)\sigma_2\sigma_1\right]\frac{a_1^3}{3}\right.$$

$$\left. + \frac{4}{3}\pi a_1^3\sigma_1\sigma_2\frac{a_2^2-a_1^2}{2} + \frac{4}{3}\pi a_1^3\sigma_2^2\frac{a_2^2-a_1^2}{2} + \frac{4\pi}{3}\sigma_2^2\frac{a_2^5-a_1^5}{5} + 2\pi\sigma_2^2 a_2^2\frac{a_2^3-a_1^3}{3} - 2\pi\sigma_2^2\frac{a_2^5-a_1^5}{5}\right\}$$

$$a_1^5\sigma_1^2\left(\frac{4\pi}{15} - \frac{2\pi}{5} + \frac{2}{3}\pi\right) - \frac{4\pi a_1^3}{3}(a_2^2-a_1^2)\sigma_1\sigma_2$$

~~$-\frac{4\pi a_1^3}{3}(a_2^2-a_1^2)\sigma_1\sigma_2$~~ $- \frac{2}{3}\pi a_1^3\sigma_2^2(a_2^2-a_1^2)$

$\frac{4-6+10}{15} = \frac{8}{15}$

~~$+\frac{4}{15}\pi\sigma_2^2(a_2^5-a_1^5)$~~

$+\frac{2\pi}{3}a_2^2(a_2^3-a_1^3)\sigma_2^2$

$-\frac{2\pi}{15}(a_2^5-a_1^5)\sigma_2^2$ $\qquad \frac{4}{15}-\frac{2}{5} = \frac{4-6}{15} = -\frac{2}{15}$

$$\frac{8\pi}{15}a_1^5\sigma_1^2 - \frac{4\pi}{3}a_1^3(a_2^2-a_1^2)\sigma_1\sigma_2$$

$$+\left(\frac{4\pi}{5}a_1^5 - \frac{4\pi}{3}a_1^3 a_2^2 + \frac{8\pi}{15}a_2^5\right)\sigma_2^2$$

$a_1^5\left(\frac{2}{3}+\frac{2}{15}\right)$ $\qquad \frac{10+2}{15} = \frac{4}{5}$

$a_1^3 a_2^2\left(-\frac{2}{3}-\frac{2}{3}\right)$

$a_2^5\left(\frac{2}{3}-\frac{2}{15}\right)$ $\qquad \frac{10-2}{15}$

~~fast~~ wenn nun $\sigma_1 a_1^3 = \sigma_2(a_2^3 - a_1^3)$

$$= \frac{4\pi}{3}a_1^5\left[\frac{2}{5}\sigma_1^2 + \sigma_1\sigma_2 + \frac{3}{5}\sigma_2^2\right]$$

$$\sigma_1+\sigma_2 = \sigma_2\left(\frac{a_2^3-a_1^3}{a_1^3}+1\right) = \sigma_2\frac{a_2^3}{a_1^3}$$

$$-\frac{4\pi}{3}a_1^3 a_2^2(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2^2) + \frac{8\pi}{15}a_2^5\sigma_2^2$$

$(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2^2) = \sigma_2^2\frac{a_2^3}{a_1^3}$

$$= \left(\frac{8}{15}-\frac{4}{3}\right)\pi a_2^5\sigma_2^2$$

$$\frac{2}{5}\sigma_2^2\left\{\left[\frac{a_2^3}{a_1^3}-1\right]^2 + \frac{a_2^3}{a_1^3} - X + \frac{3}{5}\right\}$$

$$\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^6 - \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^3 + X + \frac{3}{5}$$

$$= \frac{4}{3}\pi a_1^5\left[\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^6 - \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^3 + \frac{3}{5}\right]\sigma_2^2 - \frac{4}{5}\pi a_2^5\sigma_2^2$$

Wenn $a_2 = 2a_1$ $\qquad // \sigma_1 = 7\sigma_2$

$$= \left[\frac{4}{3}\pi\left[64-8+\frac{3}{5}\right] - \frac{4}{5}\pi\cdot 32\right]\frac{\sigma_1^2}{49}a_1^5\ 4\pi$$

$$\frac{56\cdot 4}{3} + 4 - \frac{4\cdot 32}{5}$$

$$4\left[\frac{180+15-96}{15}\right] = \frac{4\cdot 33}{5}$$

$\overline{W}$ Strömung:

$$= \frac{6}{5} : \frac{\frac{4}{3}\pi a_1^3 \sigma_1 \frac{4 a_1^3}{3}\pi \sigma_1}{a_1} = \frac{6}{5}\frac{\Phi^2}{a_1} = \frac{6}{5}\frac{(2\nu\delta e)^2}{a_1}\frac{1}{K}$$ wenn Dielekt. Konst.

Gesammt Arbeit: $$\frac{H\theta}{N}\nu\delta^2 + \frac{6}{5}\frac{4\nu^2 e^2}{a}\cdot\delta^2 = \frac{1}{2}\frac{H\theta}{N}$$

Also elektrischer Anteil desto grösser je grösser Konzentration und je grösser Volumen

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\nu\left[1 + \frac{24}{5}\frac{\nu e^2}{aK}\frac{N}{H\theta}\right]}}$$

mittlerer Ladungsüberschuss = $\overline{\Phi} = 2\nu\delta e$

$$= e\sqrt{\frac{2\nu}{1 + \frac{24}{5}\frac{\nu e^2}{a}\frac{N}{H\theta}}}$$ fortwährend wachsend mit ν

$e = 4.8 \cdot 10^{-10}$

$$\lim_{\nu=\infty}\overline{\Phi} = \sqrt{\frac{H\theta}{N}\frac{5}{12}a}$$ Grössenordnung 10^{-7} elektrost.

= 200 Elektronen

giltig falls $\nu > \frac{5}{24}\frac{a}{e^2}\frac{H\theta}{N}$

$\frac{5}{24}\frac{a\cdot 10^6}{23} = a\cdot 10^4$

entspricht Volt $\sqrt{\frac{H\theta}{N}\frac{5}{12}\frac{1}{a}}$

~~innerhalb~~ $\nu = n\,4a^3$ $\quad 4a^2 n \gg 10^4$

↓

Anzahl der + Ionen pro cm²

$a > \frac{10^2}{2\sqrt{n}}$, dagegen in Räumen, wo a kleiner ist, bleibt die Ostwaldsche Formel massgebend

z.B. 1% NaCl

$\frac{1}{100}$ NaCl
23 . 35

58

~~[illegible]~~

$$n = \frac{6\cdot 10^{23}}{58.00} = 10^{20}$$

$a < \frac{10^{-8}}{\sqrt{2}}$ Ostwaldsche Formel überhaupt nicht anwendbar

also üben die elektr. Ionen Kräfte eine sehr starke ordnende Wirkung aus

Verminderung der Opaleszenz (Spring!)

Jedenfalls: wenn mittlere Arbeit vernachlässigt so ist

~~mittlere~~ mittlere elektrische Abweichungsarbeit = Δ

Würde man damit ein elektr. Messinstrument bewegen, so würde ~~aber~~ ein Teil dieser

elektr. Arbeit in mechanische umgesetzt, im günstigsten Fall die gesamte, also Δ

dies entspricht jedoch auf jeden Fall der Schwankung des mechanischen Gleichgewichts

also bringt die Verbindung mit elektr. nichts neues [Lichtstärke wie ~~[illegible]~~? Ursache der Schwankung? Nein, sie sind nicht unabhängig

als direkten Nachweis kann er geben

Überhaupt gibt dies die ~~Empfindlichkeit~~ Grenzen guter elektr. Messinstrumente

weil sonst mechanische Schwankungen überdecken?

Beobachtung der (Schwankungen / Schnelligkeit der) eines Quarzfadens als Manometer für niedrige Drucke!

Gase ~~Körper~~ müssen wegen Dichte Anomalien ~~[illegible]~~ Schallwellen ~~[illegible]~~ -Opaleszenz aufweisen.

und Flüssigkeit

Dies muss eine Extinktion veranlassen, ganz unabhängig von der Absorption durch immer Reibung

~~[illegible]~~ Tonhöhe: 100.000 Wellenlänge: 3 mm

Mittlere dichte Abweichung in $[0{\cdot}3]^3 = 0{\cdot}027\ \text{cm}^3$: $\delta = \frac{1}{\sqrt{3 \cdot 10^{19} \cdot 0{\cdot}027}}$

$$= \frac{1}{\sqrt{8 \cdot 10^{17}}} = \frac{10^{-8}}{9} \neq 10^{-9}$$

wogegen die Änderung des Brechungsexponenten vollkommen

1 Lichtwellenlänge entspricht. $2 \cdot 10^{-7}$ beträgt also ist sogar für solche Schallwellen die

Opaleszenz ganz zu vernachlässigen

~~Aber Opaleszenz unabhängig von Intensität, während~~

Wenn gleiche Massen auf Fäden außerordentlich in gleichen Abständen so ist Wellenfortpflanzung

möglich für Wellen deren Länge > Abstand; ~~[illegible]~~ ebenso wie es in Krystallen

aber ganz ausgeschlossen in Gasen

Ist Strahlung im Temperaturgleichgewicht nicht analog Molekularbewegung

~~Direkt umzubringen~~

Ist also Molekularbewegung nicht auffassbar als diffuse Schallstrahlung?

↓ übrigens Molekularbewegung fester Körper wo jedes Element für sich periodisch bewegt würde, wenn nicht Wechselwirkung

Analogie: Molekularbewegung fester Körper und Wärmestrahlung innerhalb absorbierender Mittel z.B. Metalle?

Hauptunterschied: alle Medien ~~die~~ welche Schallstrahlung vermitteln könnten, ~~ist~~ sind im Innern mit Molekularbewegung behaftet

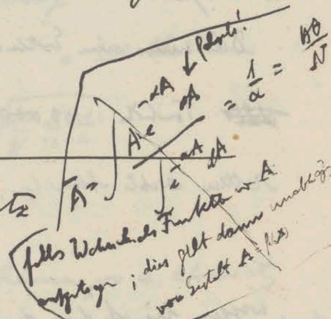
Dagegen gibt es für Wärmestrahlung ein Medium, welches selbst nicht teilnimmt!

Alle Sätze über Abweichung nur gültig für unendlich kleine Variationsgebiete

aber nicht z.B. gestörte Flüssigkeit

rechtsdrehend – linksdrehend

Perrins emulsionsstatistische Experimente fallen auch unter das Gesetz



$$dW = a\, e^{-\frac{N}{H\Theta}A}\, dx \qquad A = g\, y\, m(\rho-\rho')$$

Unterschied: Die Nulllage ist da keine Gleichgewichtslage, sondern die Teilchen würden mit endlicher Kraft angedrückt werden. Daher gibt es hier kein δ^2 und darum einseitige Verteilung

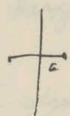
$$n = a\, e^{-g y m\left(1-\frac{\delta'}{\delta}\right)\frac{N}{H\Theta}} = a\, e^{-\beta y}$$

$$\bar{y} = \frac{\int_0^\infty y e^{-\beta y} dy}{\int_0^\infty e^{-\beta y} dy} = \frac{1}{\beta}\frac{\int x e^{-x} dx}{\int e^{-x} dx} = \frac{1}{\beta}$$

mittlere Arbeit $\bar{W} = g m \left(1-\frac{\delta'}{\delta}\right) \bar{y}$

$= \frac{N}{H\Theta}$ also nicht $\frac{N}{2H\Theta}$ wie beim Pendel!

oder
Abstand freier Elektronen von Metallfläche (letzteren als Leiter angesehen)



$\frac{e^2}{2a} = \frac{H\theta}{2N}$ Unsinn! Das wäre die Arbeit von ∞ bis a
aber nicht von 0 bis a

~~(4.8)~~ $a = \frac{e^2}{A}\frac{N}{H\theta} = \frac{(4.8)^2 \cdot 10^{-20}}{A \cdot 4 \cdot 10^{-15}} =$

$e^2\left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{d}\right) = -\frac{H\theta}{N}$ d = Molekulardurchmesser?

$= 2 \cdot 10^{-8}$

In diesem Falle wäre a sehr wenig von d verschieden, also gehen sie
nur selten
gar nicht heraus aus d. Metall bei angegebener Entf.

Ramsay Wage? Grenze der Empfindlichkeit mechanischer Messinstrumente Gleichgewichts- nach Art der Wage

$\frac{1}{20.000.000}$ g annual meeting Roy Soc

$m = 5 \cdot 10^{-8}$ Verschiebung von der Grössenordn. ?

m

Kann man aus der Abweichungsgesetz nicht unmittelbar das Jeans'sche Strahlungsgesetz ableiten? Wenn man den Jeans'schen Entropie Ausdruck einsetzt offenbar.

Aber direkt aus Volumenenergie d. Strahlung?

Wie gross müssen zwei Kugeln sein damit sie unter Gravitationsenergie zusammenbleiben?

$\frac{k}{4a^2}\left(\frac{4}{3}a^3\pi\delta\right)^2 = \frac{H\theta}{N}$. Kleinere würden zerstreut

$4a^4\delta^2 = \frac{H\theta}{N}\frac{1}{k} = 10^{-6}$

$a^2 = \frac{1}{2}10^{-3}$

$a = 0.07$ cm

Vereinfachte Fälle $\bar{A} \sim x$ $\bar{A} = \frac{N}{H\theta}$

$\bar{A} \sim x^2$ $\bar{A} = \frac{N}{2H\theta}$

$\bar{A} \sim x^4$ (krit Punkt)

$= -\beta x^4$

$$\bar{A} = \frac{\int \beta x^4\, W(x)\, dx}{\int W(x)\, dx} = \beta \frac{\int x^4 e^{-\alpha\beta x^4} dx}{\int e^{-\alpha\beta x^4} dx} = \frac{1}{\alpha} \frac{\int x^4 e^{-x^4} dx}{\int e^{-x^4} dx} = \frac{1}{\alpha} \frac{\int z^{1/4} e^{-z} dz}{\int z^{-3/4} e^{-z} dz}$$

$x^4 = z$ $dx = \frac{1}{4}\frac{dz}{z^{3/4}}$

$= \frac{1}{4\alpha}$

$$\int_0^\infty x\, x^3 e^{-x^4} dx = -\frac{x e^{-x^4}}{4}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{e^{-x^4}}{4} dx =$$

Allgemein: $\frac{1}{\alpha} \frac{\int x^n e^{-x^n} dx}{\int e^{-x^n} dx} = \frac{1}{n\alpha}$

Natürlich nur Fälle eigentlich gültig $n = 2p$

alle anderen gelten nur bis zu einschliessen Punkt 0 wo anders sonst

künstlichen Begrenzung, deren Überschreitung enorme Φ bedingen würde, so braucht man nicht.

Darf man diese Abweichungsformel auch auf Teilsysteme im Bezug auf beschränkten Systeme ausdehnen?

Indem man kinetische energy = available energy setzt

$$W(\xi)\,d\xi = e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{M\xi^2}{2}} d\xi = e^{-\frac{\xi^2}{2H\theta}} = e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}}$$

$$M\frac{\overline{\xi^2}}{2} = \frac{H\theta}{2N}$$

$$\frac{\int \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi}{\int e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi} = \frac{\alpha^2}{2}$$

$$\frac{m\overline{\xi^2}}{2} = \frac{m\alpha^2}{4} = \frac{m}{2}\frac{H\theta}{2} = \frac{1}{2}\frac{H\theta}{N}$$

für rotatorische ebenso

also Gesamt LK:

$$M\frac{\overline{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}{2} = \frac{3H\theta}{2N}$$

$$M\frac{V^2}{2} =$$ stimmt

ebenso für Rotationen etc.

Zustandsgebiet d.h. diejenigen... also Coordinaten zu wählen

und Momente,

[Entropie fungiert als Coordinate]

daher für θ und $\mathfrak{E}$ anwendbar

Man weiss für Arbeit dA!

also Kriterium ob q eine Coordinate ist

1). Arbeit $F(q)\,dq$

2). LK. $= \frac{\alpha}{2}\left(\frac{dq}{dt}\right)^2$ α constans wann nicht allgemein?

Eigentlich $f(q, \dot{q})$ aber im Bereich unendlich klein

Änderung $f(p_0, q)$

Perrin p. 262

Harzgehalt < 0.001 also $\frac{a}{R} = \frac{1}{10}$!

also war somit Druck grösser als er eigentlich sein sollte

zu langsamer Abfall
also $\frac{n_0}{n}$ zu klein — wegen N zu klein
dasselbe wie wenn g kleiner
also auch N zu klein?

Gegen Anwendung d. G. v. Stokes
es wird obere Grenzfläche beobachtet also die Geschw. der kleinsten Teilchen
während sonst mittl. also ist a zu klein
somit W zu klein und $N = \frac{3}{2}\frac{RT}{W}$ zu gross

In der Zustandsgl. vergessen Capillarkräfte, Elekt. Ladung, Hydrodynam. Wirkung, Reibungswirkung

---

$$\overline{\Delta\varphi^2} = \frac{\int \Delta\varphi^{3/2} e^{-\alpha\Delta\varphi^2} d\varphi}{\int \Delta\varphi^{-1/2} e^{-\alpha\Delta\varphi^2} d\varphi} = ~~\tfrac{3}{2\alpha}\int\Delta\varphi^{1/2}\ldots~~ = ~~\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{\alpha^2}~~ \frac{1}{4\alpha}$$

~~$\alpha = \frac{N}{2H}$~~

$$= ~~\tfrac{1}{4}\tfrac{4H^2\theta^4 m^2c^2}{N^2}~~ \qquad \alpha = \frac{N}{2H\theta^2 mc} = \frac{Nmc}{2H.(\varphi^2)}$$

$$\overline{\Delta\varphi^2} = ~~\tfrac{1}{4}\tfrac{H^2\theta^2}{N^2}~~ \frac{H\theta^2 mc}{2N}$$

$$\frac{\overline{\Delta\varphi^2}}{\varphi^2} = \frac{H}{2Nmc} = \frac{1}{3n} \quad \underline{\underline{\text{stimmt}}}$$

Somit ~~steht~~ fest:

$$W(\Delta\varphi)\, d\varphi = a\, ~~\sqrt{\Delta\varphi}~~ \frac{e^{-\frac{Nmc}{2H}\left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi}\right)^2}}{\sqrt{\Delta\varphi}}\, d\varphi$$

$$= a\, ~~\sqrt{\Delta\varphi}~~ \frac{e^{-\frac{N.(\Delta\varphi)^2}{2H\theta^2 mc}}}{\sqrt{\Delta\varphi}}\, d\Delta\varphi$$

also entweder beruft man sich auf Begriff d. Wahrscheinl. definiert via Anfangsz. (?)
auf Gebiete $dq\, dp \ldots$

oder δ spielt die Rolle einer Coordinate   Bryan p. 47 oben   p. 93 (105)

also $d\delta = d(\delta - \delta_0) = d \ldots (\delta^2)$

$\alpha = \frac{\pi}{2l_0}$

$y = A_1 \sin \alpha x + A_2 \sin 2\alpha x + \dots$

~~$+ B_0 \quad + B_1 \cos \alpha_1 x + B_2 \cos 2\alpha_2 x + -$~~



$l_x = \int_0^x \left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{1/2} dx$

$U = \sum m g x = \int_0^l \rho q \, ds \, g x = \rho q g \left[s\, x \Big|_0^l - \int_0^l s\, dx \right]$

$= \rho q g \int_0^l \frac{ds}{dx} x \, dx \qquad \frac{ds}{dx} = 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2$

$U = \rho q g \left[\int_0^{l_0} \frac{ds}{dx} x \, dx - \left(\frac{ds}{dx}\right)_{l_0} l_0 (l_0 - l) \right]$

$U_0 = \rho q g \frac{l_0^2}{2}$

$\Delta U = \rho q g \left[\int_0^{l_0} \frac{1}{2} \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 x \, dx - \qquad \right]$

$= A_1^2 \int \frac{\cos^2 \alpha x}{2} \alpha^2 x \, dx + - A_1 A_2 \dots$

$$\overline{y_l^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{N}{RT}\Delta U} dA_1 \, dA_2 \dots \left[A_1 - A_3 + A_5 - A_7 \dots\right]^2}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{N}{RT}\Delta U} dA_1 \, dA_2 \dots}$$

falls man die A als Coordinaten ansehen darf! scheint richtig denn bei stationärer Schwingungsbewegung wäre das die Amplitude, also vielleicht kl. Energie ~ ²...

Dabei sind die sämtlichen geradzahligen A_2 ... auszulassen

$$\overline{y_l^2} = \frac{\int e^{-\frac{N}{RT}\Delta U} dA_1 \, dA_3 \, dA_5 \dots \left[A_1 - A_3 + A_5 - \right]^2}{\int \dots dA_1 \, dA_3 \, dA_5}$$

Ehrenfest $\neq$ 72

Slusky ???

$$\frac{\Theta}{\varkappa} = \frac{H\theta}{N}$$

$$dW = C e^{-\frac{E'}{\theta}} dq_1^1 \ldots dp_n^{N'}$$

$\int dW\, dq_1 \ldots$ nach allen Momenten mit Ausnahme $dq_x^{\,\nu} = d\alpha$

Gesamtenergie

$$E' = \chi(\alpha) + \ldots$$

Allgemein wird sie

$$dW = f(\alpha)\, e^{-\frac{\chi(\alpha)}{\theta}} d\alpha$$

falls die

Coordinaten

Sind solche Fälle wo von vornherein klar dass wenn $\chi(\alpha)$ vorgeschrieben wird, dass Gebiet $\sim d\alpha$

$$dW = C\, d\alpha$$

also darum kann man nicht beliebige Potenzen α^r etc. nehmen!

Gebiet: $d\alpha\; d\beta$ $\qquad \beta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\alpha}}$

wenn $f(\alpha)$ innerhalb jenes Bereiches als constant angesehen werden kann so wird …

Damit $f(\alpha) = \text{constans}$ wird darf α weder in der übrigen Potentiellen noch in der kinet. Energie vorkommen

also muss kin. Energie bei Veränderung von α von der Form sein

$$L = \text{const}\; \dot{\alpha}^2$$

gilt aber (näherungsweise) wenn nur in jedem Fall gebraucht wird. $\alpha = \alpha_0 + \varepsilon$ angewendet, wo $\frac{\varepsilon}{\alpha_0}$ klein ist

---

Andererseits wenn nach den Coord. integriert wird

und dann nach allen Momenten mit Ausnahme von dp

$$dW = e^{-}$$

falls kin. En. sich ausdrücken lässt

$$L = \alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + \ldots$$

α können aber nicht Functionen von q sein

sonst würde bei Integration

$$\int e^{-f(q)p^2} dq$$

nach q das Glied nicht die Gestalt $\frac{1}{\varepsilon} e^{-\frac{L}{\theta}}$ behalten

also Bedingung kinet. Energie bei Änderung von q unabhängig von q ausdrückbar als $\text{const.}\; \dot{q}^2$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{p}} = p$$

hinreichende Bedingung

Wenn man statt λ Arbeit nehmen wollte: $A_\lambda = A_{\lambda_0} + \frac{A_\lambda - \lambda_0}{\varepsilon}$ ‖ oder λ als A

das wäre deshalb falsch, denn das gäbe

$$dW = \text{const}\; e^{-\frac{NA}{H\theta}} dA$$

weil aber Veränderlichkeit von $f(\lambda)$ von derselben Grössenordnung wie $e^{-\frac{N}{H}(A-A_0)}$

ist nicht mehr allgemein:

$$dW = f(\lambda)\, e^{-\ldots} \ldots$$

= Einsteins Formel allgemein für λ wenn $\varepsilon\left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_0 \ll f(\lambda)$

Perrin

Radius aus Zählung $= \sqrt[3]{\frac{\Sigma r^3}{n}}$

Exakte Formel $N = \frac{H\theta}{3\pi\mu\, r\, \Delta^2}$

$\Delta_1^2 = \frac{\alpha}{0.9}$ $\Delta_2^2 = \frac{\alpha}{1.1}$

z.B. $r_1 = 0.9$ $r_2 = 1.1$

$z \frac{n_0}{n} = \beta r^3 . N$

$z_1 = (0.9)^3 \beta N$

$z_2 = (1.1)^3 \beta N$

wenn ungefähr halb so viel Kleinen wie grosse

die grossen Teilchen müssen in der tiefen Schicht vorherrschen, daher $\frac{n_0}{n}$ zu gross

$$\sqrt[3]{\frac{0.9^3 + 1.1^3}{2}} = \frac{\begin{matrix}1 - 3.0.1 + 3.0.1^2 \\ + 1 + 3.0.1 + 3.0.1^2\end{matrix}}{2} = 1 + 3.0.1^2 = \sqrt[3]{1.03} = 1.01$$

r berechnet = 1.01

in Wirklichkeit wird aber nicht lg_1 und lg_2 beobachtet werden

$$N = \frac{z_1 + z_2}{2\,(r_{mit.})^3} = \frac{1.03}{1.03} = 1$$

$\alpha = 2.4$

$$\left(\frac{n_0}{n_1}\right)_1 = e^{-r_1^3} \neq 10 = e^{\alpha(0.97)} \qquad e^{\alpha} = 10$$

$$\left(\frac{n_0}{n_1}\right)_2 = e^{-r_2^3} \neq 10 = e^{\alpha(1.03)} \qquad e^{\alpha(1-\delta)} = e^{\alpha} e^{-\alpha\delta}$$

$$= e^{\alpha}\left(1 - \alpha\delta + \frac{\alpha^2\delta^2}{2}\right)$$

$$\left(\frac{n_0}{n_1}\right)_1 = 10\left[1 - 0.07 + \frac{0.0049}{2}\right]$$

$$\left(\frac{n_0}{n_1}\right)_2 = 10\left[1 + 0.07 + \cdots\right]$$

$$\left(\frac{n_0}{n_1}\right) \text{mittel} = 10\left[1 + \frac{0.0049}{2}\right] \qquad lg\left(\frac{n_0}{n_1}\right)\text{mittel} = \underset{2.3}{lg 10} + \frac{0.0049}{2} \atop + 0.0025$$

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R\vartheta}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$= -\left[\frac{R\vartheta}{v^2}\left(1 + \frac{2b}{v}\right) - \frac{2a}{v^3}\right]$$

~~$\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-2} = 1 + 2\frac{b}{v} + \frac{3}{\ }\left(\frac{b}{v}\right)^2$~~

$\frac{15}{\ } \frac{a^2 V^2}{v^2}$ kann nicht mehr mit gewöhnlicher V durch Stoß verglichen werden, sondern mit verzögerter

$\frac{N}{H\vartheta}\frac{\partial p}{\partial v} v^2 \delta^2$ $\int p\, dv - \frac{\partial p}{\partial v}(v-v_0)^2 V = \frac{\partial p}{\partial v}\frac{v^2 \delta^2}{2} V$

$\frac{NR\vartheta}{\ } \delta^2 V$ $\nu \delta^2$

$\frac{N}{H\vartheta} V \frac{R\vartheta}{\ }$

$$\frac{\nu\delta^2}{2}\left[\left(1 + \frac{2b}{v}\right) - \frac{2a}{vR\vartheta}\right] \quad \frac{1}{2R\vartheta} = h \quad \text{mit} \quad 2a = hC \ldots$$

Smoluchowski p 539

$$W \sim e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}\left[1 + \frac{\alpha v}{v} \ldots - 2hCv\right]} d\delta$$

$$\frac{v\alpha}{v} = \frac{4\pi\delta^3}{3}\frac{\nu}{v} = \frac{2b}{v}$$

$$2hCv = \frac{Cv}{R\vartheta} = \frac{C\ldots}{vR\vartheta}$$

Stimmt

Direkte chemische Methoden?

1 gr. H_2O enthält $\frac{6}{18} 10^{23}$ Molek. $= 3 \cdot 10^{22}$

Schwartz $= 1{,}5 \cdot 10^{11}$

also überschuss $\pm 1 \cdot 10^{-11}$ gram O

$= 10^{-8}\ cm^3 = 10 \cdot [0{,}01\ mm]^3$

mit Säuren und Basen ginge das nicht, weil da wieder Ionen

Ionenreaktionen nicht anwendbar

Einl.

Allg. Formel für Wahrsch. (1) statist. Mech. ≠ 2). Thermodyn.)

1). Ohne Kräfte | Brown'sche Bewegung (künstl. Bewegung) | fortschr. u. rotat. | elektr. ebenso aber nicht nachweisbar

2). Kraft prop. ε || Gravitationsfeld, natürliche, künstliche Bewegung

Änderungsgeschw. schon compliziert

3). ε^2 || Dichteabweichungen

~~Opalescenz~~ Svedberg ~~Smoluchowski O. K.~~

Opalescenz ~~Himmelsblau~~

~~in Elektrolyten Ostwald statistisch nicht nachweisbar!~~

Schall! = [illegible]

Kolloidale Opalescenz

~~infolge dieser~~ Einfluss auf Zustandsgl.

regulierte Verdichtung einer Emulsion!

allgemein: elektrische Ladungen

zeitlicher Verlauf der Schwankungen

~~4). ε^4 Kritischer Punkt Kondensation~~

~~Torsionsfaden~~ Brown'sche Bewegung / [illegible] Prozesse schwierig, ausser bei Emulsionen

Ganz anders die ~~Schwedler'schen~~ Schwankungen, u. Ruhezustand kein Gleichgewicht

~~Einfluss d. Dichteschwankg. d. Gewichte~~

4). ~~ε^4 Kritische Opalescenz~~

~~Himmel würde direkt schwarz?~~

Möglich wäre auch andere Bild für endliche Schichten z. B. $\frac{1}{r^2}$ 2 gravitierende Kugeln

Schwerkraft Bose Nernst

Noch nachzuweisen:

5). Torsionsfaden eigentlich Quanten, aber spielen keine Rolle

6). [continuierliche Körper] schwerer Quarzfaden (Abbiegung zu vernachlässigen) diese zu zeigen in Flüssigk. von gleicher Dichte

7). Ellipsoide im magnet. u. elektr. Feld (Majorana, Cotton, [illegible] indirekt Meslin)

direkte Beobachtg

8). Schwankungen der Energie

9). " kinetischen Energie.

Maxwells Gesetz Fabry u. Buisson, Spectrallinien

Verhältnis zum II Hauptsatz Widerspruch offenbar aber nicht so wie Lippmann, Svedberg

man braucht nur lange genug zu warten

~~wo der wirklich Maxwell'scher Dämon nötig?~~

Corrigierte Form d. II Hauptsatzes — ausgehend für mechanische Vorgänge erlaubt.

Schroefer Torsionsschwingungen

Zobarzyi: Emanation Dichte? Lady?

Schweidler, Fadenelektrometer etc.

Meslin, Schmauss

Richarz etc. Himmelblau

Herzfeld?

Boltzmann Abweichung von d. mittleren Energie $\int .. dE$

Schönrock etc. Spektrallinien 20 p. 995, 22 p. 209

Jahn Ph. D.

Michelson's Resultat δ^3, ... Hg Thl

Ph. M. 1892 34 p 80

Bryan

Brown'sche Bewegung in plastischen Körpern!

Ist das Elastizitätspotential zu benutzen?

Je nach Zeitdauer. Für lange Zeiten ist gewöhnliche Stokes Formel gültig, für kurze Zeiten Abweichungsformel mit Elastizitätspotential.

Relaxationslaufzeit

Analoge Verzögerungen bei Remanenz und Hysteresis?

Wenn man Brown'sche Bewegung in Gasen nimmt mit

$$W = \frac{16}{9}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot c\, a^2 n$$

für $\theta = 20°$: 293

$$\frac{8{\cdot}32 \cdot 10^7 \cdot 293}{5{\cdot}92 \cdot 10^{23}} =$$

9201
4669
3870
− 7723
6147

$= 4{\cdot}12 \cdot 10^{-14}$

$$\frac{8{\cdot}65 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 10^{10}}{4{\cdot}891 \cdot 10^{-10}}$$

9846
4771
4617
− 6894
7723

$5{\cdot}92 \cdot 10^{22}$

$a = 10^{-4}$

$4 \cdot 10^{-10}$. $y = 4 \cdot 10^{-14}$

$\Delta y = 10^{-4} = 1\mu$

$r = 30\,\mu\mu = 3.10 \cdot 10^{-7}$

$= 3 \cdot 10^{-6}$

$m = \frac{4}{3}\pi \cdot 3^3 \cdot 10^{-18} \cdot 20 = 200 \cdot 10^{-17} = 2 \cdot 10^{-15}$

$y = \frac{4 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-12}} = 2 \cdot 10^{-2}$

Ladungsschwankungen auf zwei mit einander verbundenen Kugeln



$V_0 = \frac{\varphi}{a}$ $\qquad W = \frac{1}{2}\sum \varphi V = \frac{\varphi^2}{a}$

$W_1 = \frac{1}{2}\varphi^2 \frac{(1-\delta)^2}{a} + \frac{1}{2}\varphi^2 \frac{(1+\delta)^2}{a} = \frac{\varphi^2}{a}(1+\delta^2)$

$\frac{\varphi^2}{a}\delta^2 = 2.10^{-14}$

ganz dasselbe

Dagegen wenn Anfangsladung $= 0$

$W_0 = 0 \qquad W = \frac{\varphi^2}{a} = 2.10^{-14}$

$\varphi = 2.10^{-7}\sqrt{a}$ $\qquad$ wenn $a = 1$ cm

$\varphi =$ 500 Elektronen

wenn $a = 10^{-4}$ cm $= 1\mu$

$\varphi = 2.10^{-9}$ = 5 Elektronen

Arbeit wenn ein Elektron

+ + − − +



Millikan: Wahrscheinlichkeit einer ± Ladung?

eigentlich ist das kein Gleichgewichtszustand!

~~wurde~~ wenn Ionen frisch produziert werden

und dann müssten diese Möglichkeiten ausgeschaltet

Sonst, bei Eigenionisation dagegen

Wenn mittler. Ladungs überschuss = 1 gesetzt wird (Elektron)

$$e = e\sqrt{\frac{2\nu}{1+\frac{24}{5}\frac{\nu e^2}{a}\frac{N}{H\theta}}}$$

$$2\nu = 1 + \frac{24}{5}\nu\frac{e^2}{a}\frac{N}{H\theta}$$

Anzahl der überschüssig. Elektron. bei sehr schwachen Konzentr. $\infty \sqrt{\text{Konz}}$

bei grossen Konz. = const.

$$Q = \frac{\frac{\frac{24}{5}\nu e^2\frac{N}{H\theta}}{K}}{1-2\nu}$$

$$\nu = 6\frac{4a^3}{3}\pi$$

$$2\frac{4}{3}a^3\pi\, 6 = 1 + \frac{24}{5}\frac{e^2}{K}\frac{N}{H\theta}\frac{4a^2\pi}{3}6$$

Volumen welches auf 1 ~~Elektron~~ Ion entfällt $= v$

$$\nu = \frac{1}{v}\frac{4a^3\pi}{3}$$

Anzahl der freien Ionen = ~~[crossed out]~~
pro Vol. Einheit $n = \frac{3}{4a^3\pi}$ wenn a aus obiger Gleichung definiert

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$$

$$2\frac{6}{n} = 1 + \frac{24}{5}e^2\frac{N}{H\theta}\frac{6}{na}$$

$$26 = n + \frac{24}{5}e^2\frac{N}{H\theta}6\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}\sqrt[3]{n}$$

$$6 = \frac{n}{2 + \frac{24}{5}e^2\frac{N}{H\theta}\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}\sqrt[3]{n}}$$

Für kleine n: $6 = \frac{n}{2}$ $n = 26$

grosse n: $6 = n^{2/3}\frac{5}{24}\frac{H\theta}{N}\frac{1}{e^2K}\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}$

$$n^{1/3} = \sqrt{\left[6.\frac{24}{5}\frac{N}{H\theta}e^2\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}\right]}$$

Ionisationsgrad $\frac{n}{6} = 2 + \frac{24}{5}e^2\frac{N}{H\theta}\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}\sqrt[3]{n}$

für ~~[crossed out]~~ grosse n:

$$= 2 + \sqrt{6}\left[\frac{24}{5}\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}\frac{e^2}{K}\frac{N}{H\theta}\right]^{3/2}$$

$$\sigma = \frac{n}{2} \frac{1}{\underbrace{1 - \frac{12}{5}\frac{e^2}{K}\frac{N}{H\theta}\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}\sqrt[3]{n}}_{1-\delta}}$$

$$\alpha \sqrt[3]{n} = 1-\delta$$

$$n = \frac{(1-\delta)^3}{\alpha^3}$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\frac{(1-\delta)^3}{\alpha^3}}{\delta} \neq \frac{1}{2}\frac{1}{\alpha^3\delta}$$

$$\delta = \frac{1}{2}\frac{1}{\alpha^3\sigma} \qquad n \neq \frac{1}{\alpha^3} \quad \text{Grenzwert natürlich!}$$

$$\frac{n}{\sigma} = \delta \neq \frac{1}{2}\frac{1}{\alpha^3\sigma} = \frac{1}{2}\left(\frac{5}{12}\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}\frac{K}{e^2}\frac{H\theta}{N}\right)^3 \frac{1}{\sigma}$$

Übergang von stark zu schwach dissoz. wenn

$$\frac{\alpha}{\sqrt[3]{\sigma}} = 1 \qquad \frac{K \cdot 5.10^{-14}}{3.4{,}8^2.10^{-20}\sqrt[3]{\sigma}} = 1$$

$$\sqrt[3]{\sigma} = \frac{K}{15}10^6$$

$$\sigma = \left(\frac{K}{15}\right)^3.10^{18}$$ also ungefähr so wie Gasdichte

Dabei jedoch als ausgleichend nur die Molekularbewegung vorausgesetzt; also nur anwendbar auf leicht dissoziierbare Elektrolyte sonst kommt noch Arbeit gegen chemische Anziehungskräfte dazu.

Das gäbe die Anzahl der über ihre unmittelbare Umgebung überschüssigen Ionen; sind also nur diese als Convectoren der Elektr. aufzufassen?

Abstände derselben

In verdünnten Lösungen
~~Bei schwachen Dissoz.~~ kommt es auf Ein hinaus, weil ohnehin alle dissoz.
aber in konzentr.? Leitung findet statt durch 1) sämmtliche v. Ionen ?
2) übertragungen v. Ionen

Kann zu bezweifeln wenn sie „frei" sind

aber ~~...~~ können in der Ableitung nicht unter ν gerade die „gebundenen" verstanden werden?

Es werden je dieselben hinsichtlich Ausgleichsbestrebens so behandelt wie wenn sie ein freies Gas bilden würden!

$$\sum n^2 W_{(n)} = e^{-\nu}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\nu^n \cdot n^2}{n!} \qquad e^{\nu} = 1 + \nu + \frac{\nu^2}{2} + \frac{\nu^3}{3!} + \dots$$

$$= \nu + \frac{\nu^2 \cdot 2^2}{1.2} + \frac{\nu^3}{1.2.3}\cdot 3^2 + \frac{\nu^4 \cdot 4^2}{4!}$$

$\frac{3^3}{3!} = \frac{9}{2}$

$\nu = 3$

$3 + 6 + \frac{9}{2} + \dots = \frac{27}{2}$

$\frac{e^{\nu}}{\nu}$

$$= \nu\left[1 + 2\frac{\nu}{1} + 3\frac{\nu^2}{2!} + 4\cdot\frac{\nu^3}{3!} + \dots\right]$$

$$\int\frac{\varphi(x)}{x}dx = x + \frac{x^2}{1} + \frac{x^3}{2!} + \frac{x^4}{3!} + \dots$$

$$= x e^{x}$$

$$\frac{\varphi(x)}{x} = e^{x}(1+x)$$

$$\varphi(x) = e^{x}(x + x^2)$$

$$\overline{|(n-\nu)|} = e^{-\nu}\left[\sum_{k+1}^{\infty}(n-\nu)\frac{\nu^n}{n!} + \sum_{0}^{k}(\nu-n)\frac{\nu^n}{n!}\right]$$

$$= 2e^{-\nu}\sum_{0}^{k-1}(\nu-n)\frac{\nu^n}{n!}$$

$$= 2e^{-\nu}\left[\nu + \frac{(\nu-1)\nu}{1!} + \frac{(\nu-2)\nu^2}{2!} + \dots + \frac{(\nu-k)\nu^k}{k!}\right]$$

$\nu(1+\nu)^{\nu}$

$$\sum n^2 W_{(n)} = \nu + \nu^2$$

$$\sum n\, W_{(n)} = \nu$$

$$\sum (n-\nu)^2 W_{(n)} = \sum n^2 W_{(n)} - 2\nu\sum n W + \nu^2 W = \nu + \nu^2 - 2\nu^2 + \nu^2 = \nu$$

$$\sum\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2 = \frac{1}{\nu} = \dots\delta^2$$



$$\sum^{\kappa-1}\left[\nu + \frac{(\nu-1)\nu}{1!} + \frac{(\nu-2)\nu^2}{2!} + \dots \frac{(\nu-k)\nu^k}{k!}\right] \qquad \nu + \frac{(\nu-1)\nu}{1} + \frac{(\nu-2)\nu^2}{2} + \frac{(\nu-3)\nu^3}{2.3} + \frac{(\nu-4)\nu^4}{2.3.4}$$

$$= \nu \sum \left[1 + \frac{\nu-1}{1!} + \frac{\nu-2}{2!}\nu + \dots \frac{(\nu-k)}{k!}\nu^{k-1}\right]$$

$$= \nu \left\{\left[1 + \frac{\nu}{1!} + \frac{\nu^2}{2!} + \dots \frac{\nu^{k}}{k!}\right] - \left[1 + \frac{1}{1!}\nu + \frac{\nu^2}{2!} + \dots \frac{\nu^{k-1}}{(k-1)!}\right]\right\}$$

$$= \frac{\nu^k}{k!}$$

$$\overline{|n-\nu|} = 2e^{-\nu}\frac{\nu^{k+1}}{k!}$$

$$\bar{\delta} = \left|\frac{n-\nu}{\nu}\right| = 2e^{-\nu}\frac{\nu^k}{k!}$$

$$\int (p-q)^2 W(p) W(q)\, dp\, dq = 2\int p^2 W(p)\, dp - 2\int p W(p) \int q W(q)$$

Gesamtzahl von Ionen ν positive $\frac{\nu}{2}$

$$\int p^2 W(p)\, dp = \left(\frac{\nu}{2}\right)^2 \delta^2 = \left(\frac{\nu}{2}\right)^2 \frac{1}{\frac{\nu}{2}} = \frac{\nu}{2}$$

Quadrat des Überschusses : $2 \cdot \frac{\nu}{2} = \nu$

$$2\frac{\nu}{2}\left[\int\left(\frac{dW}{1+\delta} - dW\right)\right] = \frac{\nu}{2}\,\frac{\delta^2}{2}\cdot 2$$

$$= \frac{1}{2}$$

$$\delta^2 = \frac{1}{\frac{\nu}{2}} = \frac{2}{\nu}$$

Schwankung der Gesamtzahl gleichgiltig also $p+q$ = const

Also mittl. (Überschuss)^2 = $\left(2\frac{\nu}{2}\delta\right)^2$

$= \nu$

$$\text{Ladung} = 2\frac{\nu}{2}\delta$$

$$(\text{Ladung})^2 = \nu^2\delta^2 = \nu$$

1 proz. NaCl Lösung enthält pro cm³ $\frac{0{\cdot}01}{58} \cdot 6 \cdot 10^{23}$ Moleküle

23
35
58

also 10^{20} Anionen und Kationen

$$\frac{H\theta}{N}\frac{\nu\delta^2}{\varkappa} + \frac{\nu^2\delta^2\varepsilon^2}{\varkappa\, a K} = \frac{H\theta}{N}\frac{1}{\varkappa} \qquad E^2 = (\nu\delta e)^2$$

$$\delta^2\nu\mu\left(1 + \frac{\varepsilon^2\nu}{aK}\cdot\frac{N}{H\theta}\right) = 1$$

$$E^2 = e^2\,\frac{\nu}{1 + \frac{\varepsilon^2\nu}{aK}\frac{N}{H\theta}}$$

$$\frac{(4{\cdot}8)^2 \cdot 10^{-20}}{4{\cdot}1 \cdot 10^{-14}} = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$$

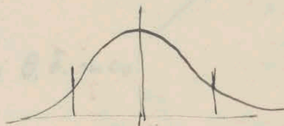
$$\mu\sqrt{aK\frac{H\theta}{N}} = \frac{\sqrt{aK}\cdot 2 \cdot 10^{-7}}{4{\cdot}8 \cdot 10^{-10}} \cdot 4{\cdot}8 \cdot 10^{-10} \qquad 2 \cdot 10^{-6}$$

1 prozent = 10^{-5}

Arbeit bei Verschiebung im Magnetfeld

$\cdot()$ $\int \mu \frac{H^2}{8\pi} dv$ $\quad \frac{K}{2} H^2 V \qquad V g \rho y$

Σy^2



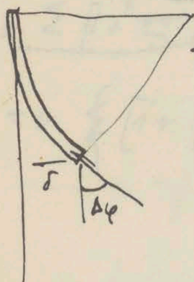
$\Sigma (y_1 - y_2)^2 + (y_2 - y_3)^2 + (y_3 - y_4)^2 \cdots =$

$\Sigma [(y_1 - y_0) - (y_2 - y_0)]^2 + [(y_2 - y_0) - (y_3 - y_0)]^2 + \cdots$

$= \Sigma [(y_1 - y_0)^2 + 2(y_2 - y_0)^2 + 2(y_3 - y_0)^2 + \cdots]$

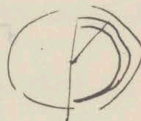
$-2[(y_1 - y_0)(y_2 - y_0) + (y_2 - y_0)(y_3 - y_0) + \cdots]$

Wie würde ein Körper im radiometrischen Gleichgewicht schwanken?



$$W = \frac{(\Delta\varphi)^2 \, E\Theta}{2l} + q \rho g \frac{\delta^2}{4}$$

$$\delta = l(1-\cos\varphi) = l\frac{\Delta\varphi^2}{2}$$



$$\frac{E\Theta}{R} = M = P(l-x) = E\Theta \frac{d^2y}{dx^2}$$

$$\frac{P}{E\Theta}\left(l\frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6}\right) + \alpha x + \beta = y$$

$$\delta = y_l = \frac{P}{E\Theta}\frac{l^3}{3}$$

$$2\int_0^a r^3 dr \int_0^\pi d\varphi \sin^2\varphi = \frac{a^4}{4}\pi$$

Biegungs Arbeit: $\int_0^\delta P \, d\delta = \frac{3E\Theta}{l^3}\frac{\delta^2}{2}$

$$W = \left[\frac{3E\Theta}{l^3} + \frac{\rho q g}{2}\right]\frac{\delta^2}{2} = \frac{1}{2}\frac{H\Theta}{N}$$

$$\frac{3.\,5.10^{11}\cdot 10^{-20}}{16.\,4}\pi + \frac{2\cdot 6.\,10^{3}\cdot 10^{-10}}{2.\,4.}\pi$$

10^{-9} $\quad$ 10^{-7}

$$E' = \chi + L$$

$$= \chi + p_1^2 + p_2^2 + \dots$$

$$dW = C e^{-\frac{E'}{\Theta}} dq_1 dq_2 \dots dp_1 \dots dp_n$$

$$p_n = \sqrt{E' - (\chi + p_1^2 + \dots p_{n-1}^2)}$$

$$dW = C \frac{e^{-\frac{E}{\Theta}} dq_1 dq_2 \dots dq_n \, dp_1 dp_2 \dots dp_{n-1} \, dE}{\sqrt{E - \chi - p_1^2 - p_2^2 \dots - p_{n-1}^2}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\sqrt{A^2 - x^2}} = \arcsin \frac{x}{A} = \pi$$

$$2 \int_0^{+E} = 2 \arcsin \frac{E}{A} =$$

Gibbs p. 78 $\overline{(\varepsilon - \bar\varepsilon)^2} = \Theta^2 \frac{d}{d\theta} \bar\varepsilon$ $\Theta = \frac{H\theta}{N}$

$$= \left(\frac{H\theta}{N}\right)^2 \frac{d(\bar\varepsilon)}{d\theta}$$

$$= \frac{H}{N} \theta^2 \underbrace{\frac{d(\bar\varepsilon)}{d\theta}}_{(m c_v)}$$

Wirklich: $\overline{\delta\varphi^2} =$ früher abgeleitet aus $S_0 - S_1$ $= \theta^2 \frac{H}{N} m c_v$

$$\overline{\delta^2} = \frac{\int \delta^2 e^{-\frac{Nmc}{H}\frac{\delta^2}{2}} dW}{\int e^{-\dots}} = \frac{1}{2} \frac{2H}{Nmc} = \frac{H}{Nmc}$$

$$\delta\varphi = \theta . \delta . m c_v$$

$$\sqrt{\overline{\delta\varphi^2}} = \theta \sqrt{\frac{H}{N} m c_v}$$

$$\frac{H}{N} = \frac{8 \cdot 3 . 10^7}{6 . 10^{23}} = 1 \cdot 4 . 10^{-16}$$

$$\sqrt{\overline{\delta\varphi^2}} = 300 . 10^{-8} . 12 = 3 \cdot 6 . 10^{-6} \text{ gcal}$$

pro gramm $= 3 \cdot 6 . 42 \text{ erg} = 150 \text{ erg}$

$$= g . 0 \cdot 15 \text{ cm}$$

$$W(\delta)\,d\delta = e^{-\frac{N m c_v}{H \mu}\frac{\delta^2}{2}}\,d\delta \qquad \delta > \frac{1}{300}$$

~~Wie oft kommt es~~
Wie lange muss man warten bis 1 ccm³ Luft um 1° sich selbst über seine Umgebung erwärmt?

$$x = \int_{\delta=\frac{1}{300}}^{\infty} W(\delta)\,d\delta$$

$$c_v = \frac{3}{2}R \qquad m = \rho_0$$

$$= \frac{3}{2}\frac{N\rho_0}{\mu}\frac{\delta^2}{2}$$

Falsch Wahrscheinlichkeit ist nicht massgebend!

$$= \frac{3}{2}\nu\frac{\delta^2}{2} = \frac{3\nu}{4}\delta^2$$

$$\nu = 3.10^{19}$$

$= 1$

$$1{,}4.10^{30}\,t = \int_{\delta=\frac{1}{300}}^{\infty} e^{-\frac{3}{4}\nu\delta^2}\,d\delta\,\frac{\sqrt{\frac{3}{4}\nu}}{\sqrt{\frac{3}{4}\nu}}$$

Anzahl d. Zusammenstösse pro Sek.?

$$3.10^{19}.\frac{c}{\lambda} = \frac{4{,}8.10^5}{10^{-5}}$$

$$1{,}44.10^{30}$$

$$\int e^{-x^2}dx = -\frac{e^{-x^2}}{2x} - \frac{1}{2}\int\frac{e^{-x^2}dx}{x^2}$$

$$-\frac{e^{-x^2}}{2x^3} - \frac{1.3}{2}\int\frac{e^{-x^2}}{x^4}dx -$$

$$= -\frac{e^{-x^2}}{2x}\left[1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1.3}{(2)^2x^4} - \frac{1.3.5}{2^3x^6} \cdots\right]\Bigg|_x^{\infty}$$

$$= \frac{e^{-x^2}}{2x}$$

$$1{,}4.10^{30}\,t.\sqrt{\tfrac{3}{4}\nu}\int_{x=\frac{1}{300}\sqrt{\frac{3}{4}\nu}}^{\infty} e^{-x^2}dx = \frac{300}{\sqrt{\frac{3}{4}\nu}}\,e^{-\frac{\nu}{120000}}$$

$$\sqrt{\tfrac{3}{4}\nu}\;t.10^{30} = 1$$

$$25.10^{14}$$

$$t = \frac{\cancel{2}\,.\,e}{\cancel{\frac{3}{4}.3.10^{19}}.\,1{,}4.10^{30}.300}$$

14,3979 . 2,30
28,7958
4,3194
33,1152

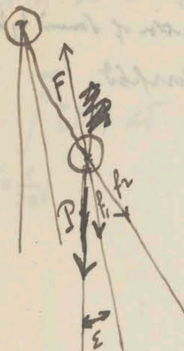
Tonvorsformel!

Lamb Stäbchen Widerstand

Extinction of Sound by Viscosity

Herzfeld

Stäbchen im elektr. u. magnet. Feld, Zeeman, Hg.



$$(F - f_1)\sin\varepsilon = f_2 \sin\theta$$

$$\left[1 - \frac{3}{4}\frac{R}{r} + \frac{9}{16}\left(\frac{R}{r}\right)^2\right]\sin\varepsilon = \frac{3}{4}\frac{R}{r}\sin\theta\cos\theta\left[1 - \frac{9}{4}\frac{R}{r}\right]$$

$$\sin\varepsilon = \frac{3}{4}\frac{R}{r}\sin\theta\cos\theta\;\frac{1 - \frac{9}{4}\frac{R}{r}}{\underbrace{1 - \frac{3}{4}\frac{R}{r} + \frac{9}{16}\left(\frac{R}{r}\right)^2}_{=\left(1 - \frac{3}{2}\frac{R}{r}\right)}}$$

$$(F - f_1)\cos\varepsilon = P + f_2\cos\theta$$

$$(F - f_1)\cos\varepsilon - f_2\cos\theta = P$$

$$6\pi\mu R c\left[1 - \frac{3}{4}\frac{R}{r}\right]\cos\varepsilon - \frac{9}{2}\,\frac{R^2\pi\mu c\cos^2\theta}{r} = \frac{4}{3}R^3\pi\sigma g$$

Verteile N Moleküle auf Raum V; im Raum v sind im Mittel $N\frac{v}{V}$; Schwankung (proz.) $\frac{1}{\sqrt{N\frac{v}{V}}}$

Wenn nun auch die vorgestellte Menge N schwankt und zwar per $\frac{1}{\sqrt{N}}$ so ändert sich daran nichts

---

Es zerfallen (von N Atomen) in bestimmter Zeit ν Atome und Schwankung $\frac{1}{\sqrt{\nu}}$

wenn nun die vorgestellte Anzahl Atome N schwankt und zwar im Masse $\frac{1}{\sqrt{N}}$ so ändert dies nichts

---

Bei Schweidler'schen Schwankungen ist es anders

Jedes zerfallende Atom löst $\nu = 86000$ ~~Stöße~~ Ionen aus mit einer gewissen Schwankung $\frac{1}{\sqrt{\nu}}$

Die Anzahl der n zerfallenden Atome schwankt, aber nicht im Masse $\frac{1}{\sqrt{n\nu}}$

sondern $\frac{1}{\sqrt{n}}$ also wenn n klein ist sehr stark

---

Ebenso auch bei meiner Art die Emanation zu bewerten

(Einstein richtig wenn ?
λ = Wellenlänge im betreffenden Medium (Rayleigh))

$\frac{n^2-1}{n^2+2} M = \text{const.}\,\rho$ $\quad \varepsilon = n^2 \quad \frac{\partial\varepsilon}{\partial\nu} = 2n\left(\frac{\partial n}{\partial \nu}\right)$

$\frac{(1+\varepsilon)^2-1}{\cdot} = \frac{2\varepsilon}{\cdot}$

$n = n_0(1+\varepsilon)$

~~$\frac{\varepsilon^2-1}{\varepsilon^2+2} = \text{const.}\,\rho$~~

$\frac{2\varepsilon}{3} = \text{const}\,\Delta\rho$

$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \text{const}\,\rho$

$\frac{n_0^2-1+2\varepsilon n_0^2}{n_0^2+2+2\varepsilon n_0^2} = c\rho$

$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} = c\rho_0$

$\lg(n^2-1) - \lg(n^2+2) = \lg c + \lg\rho$

$\frac{2n\,dn}{n^2-1} - \frac{2n\,dn}{n^2+2} = \frac{d\rho}{\rho} = \frac{1}{\sqrt{V\cdots}}$

$2n\,dn \cdot \frac{3}{(n^2-1)(n^2+2)} = \nearrow$

$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2 = \frac{(n^2-1)^2(n^2+2)^2}{36 n^4} \frac{1}{V\frac{N}{R\Theta}}$

$2\pi \int_0^\pi \sin^3\varphi \, d\varphi = \frac{8\pi}{3}$

$\frac{R\Theta}{N} \frac{8\pi^3}{27} \frac{(n^2-1)^2(n^2+2)^2}{36 n^4 \beta}$

~~$\frac{4\pi^2 \cdots}{9 \cdots}$~~

H. Buisson s. Ch. Fabry J. d. Ph. 2 (V) 442 (1912)

Zu eigenen Broglie 5)

Expan Rebarres   20 lectures for artisans and others unable to attend ordinary classes

1871   supplement or introduction to manuals of their science

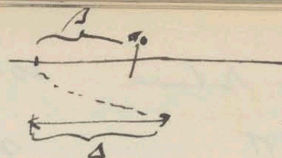
Clay & Sons   ber vovó   225

φόρου στατική

force = something which tends to produce or destroy motion   φόρος πολιτισμού

Weyl Zur Elektronentheorie   Dowe CR 153 p 1466 1911
Quantentheorie

$$n_2 = \int_0^\infty F(\alpha_{10} - \beta, \alpha_{20} \dots)\, d\beta \int_\beta^\infty \psi(\beta, \Delta_1)\, d\Delta,\ d\alpha_2 \dots d\alpha_n$$

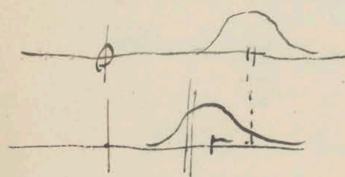


→

$$n_3 = \int_0^\infty F(\alpha_{10} + \beta, \alpha_{20} \dots)\, d\beta \int_\beta^\infty \psi(\beta, -\Delta)\, d\alpha \dots$$

Stąd ruch Cz. w takim wypadku daje się obliczyć jako superpozycja r.B. bez sił i przesunięcia niezmienionego rozkładu siłą potencjalną

Trwały rozkład:



$$P(\alpha)\, d\alpha = \Phi(\alpha)\, d\alpha = A_0 e^{h\Phi(\alpha)}\, d\alpha \qquad \Big\|\ h = \frac{K}{2\theta}$$

$$\text{R.Br.:}\quad f(\xi)_t\, d\xi = \sqrt{\frac{\beta}{t\pi}}\, e^{-\frac{\beta}{t}\xi^2}\, d\xi$$

$$\overline{\xi^2} = \frac{\int \xi^2 e^{\dots}\, d\xi}{\int e^{\dots}\, d\xi} = \frac{t}{2\beta} \qquad \Big\|\ \frac{1}{2\beta} = \frac{2\theta}{Kw}$$

~~Wygląda~~ Sama dyfuzja rozkładu R.Br.:

$$\Phi(\alpha, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\xi, t) \sqrt{\frac{\beta}{\Delta t \pi}}\, e^{-\frac{\beta}{\Delta t}(\xi - \alpha)^2}\, d\xi$$

$$\Phi(\alpha, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\xi, 0) \sqrt{\frac{\beta}{t\pi}}\, e^{-\frac{\beta}{t}(\xi - \alpha)^2}\, d\xi$$

Wypadnie że przy współistnieniu R.Br.:

$$\Phi(\alpha, \Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi\left(\xi - \frac{\Delta t}{w} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi}, 0\right) \sqrt{\frac{\beta}{\Delta t\, \pi}}\, e^{-\frac{\beta(\xi - \alpha)^2}{\Delta t}}\, d\xi$$

$c = \frac{3R}{2} \cdot \mu$

$\overline{\left(\frac{\Delta\theta}{\theta}\right)^2} = \frac{N \cdot 2}{N \cdot 3 R \mu} = \frac{2}{3}$

$W(v)\, dv = A v^2 e^{-\frac{\mu v^2}{2\theta}} dv$

$A \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{\mu}{2\theta} v^2} dv = 1 = A \left(\frac{\mu}{2\theta}\right)^{-3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4}$

$\overline{v^2} = \frac{\int v^4 e^{\sim}}{\int v^2 e^{\cdots}} = \frac{3}{2} \frac{2\theta}{\mu} = \frac{3\theta}{\mu}$

$W(v)\, dv = A v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$

$\overline{v^2} = \frac{\int^\infty v^4 e^{--}}{\int v^2 e^{\cdots}} = \frac{3\alpha^2}{2}$

$\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$

$\frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}$

$\frac{15}{8}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^7}}$

$\frac{\mu \overline{v^2}}{2} = 3 \frac{\theta}{2} =$

$\theta = \mu\,(\ldots)$

$c^2 = 3R\theta$

$\alpha^2 = 2R\theta$

$e^{\frac{\xi^2}{2R\theta}}$

$\overline{\left(\frac{\Delta\theta}{\theta}\right)^2} = \overline{\left(\frac{v^2 - \overline{v^2}}{\overline{v^2}}\right)^2} = \frac{\overline{v^4} - 2\overline{v^2}^2 + \overline{v^2}^2}{\overline{v^2}^2} = \frac{\overline{v^4} - \overline{v^2}^2}{\overline{v^2}^2} = \frac{\overline{v^4}}{\overline{v^2}^2} - 1$

$\overline{v^4} = \frac{\int v^6}{\int v^2} = \frac{15}{4}\alpha^4$

$\frac{\frac{15}{4}}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - 1 = \frac{15}{9} - 1 = \frac{6}{9} = \frac{2}{3}$ ~~stimmt~~

$\frac{\frac{\mu}{2}\xi^2}{\theta} \frac{N}{H} = \frac{\xi^2}{2R\theta}$ ~~stimmt~~

$\frac{\mu \overline{\xi^2}}{2} = \frac{\mu}{2} \cdot \frac{\overline{c^2}}{3} = \frac{\mu}{2} R\theta = \frac{H\theta}{2N}$

4 3 5 6 5 4 4 2 3 3 2 3 4 3 3 | 3 2 3 3 3 4 7 4 4 4 3

54 40

4 3 4 5 3 3 3 4 4 3 4 4 5 3

54

148 : 40 = 37 pro 13

5 6 4 3 4 3 4 7 4 5 3 5 5

58 : 13 = 4·46 pro 39

60

80

2 0 2 0 3 4 2 3 2 1 1 3 2 5 1 2 3 3 3 2 1 2 4 2 2 6 2 2 4 4 5 4 4 3 1 4 3

0 1 4 2 2 3 3 2 1 1 0 1 1 2 1 1 3 0 0 1 0 1 0 1 0 2 3.

545 : 259 = 2·1

27

~~546 : 35 =~~

172 : 13 = 13

42

$$\frac{y^2}{2n} = \frac{\xi^2}{4Dt} \qquad \frac{(y\lambda)^2}{2n\lambda^2} = \frac{\xi^2}{2n(ct)\lambda} = \frac{\xi^2}{\underbrace{2nc\lambda}_{=4D}.\,t}$$

$$n = \frac{2D}{c\lambda} \qquad D = \frac{nc\lambda}{2}$$

$$y = \frac{\xi}{\lambda} \qquad 2Dt = n\lambda^2$$

$$. \; \bar{c}^2 = 3R\theta$$

$$n = \frac{H\theta}{N}\,\frac{R}{\;}\,\frac{\;}{c^2 m} = \frac{\frac{H\theta}{N}}{\frac{m\bar{c}^2}{2}} = \frac{H\theta}{N}$$

$$\frac{cm}{6\eta\mu a} = \lambda$$

$$\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{1}{3}\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{R\theta}{2}\; m = \frac{H\theta}{2N}$$

$$\overline{\xi^2} = 2Dt = n\lambda_x^2 = \frac{H\Theta}{N}\frac{t}{3\pi\mu a}$$

$$\lambda_x = \frac{m c_x}{6\pi\mu a}.$$

$$n = \frac{t}{3\pi\mu a}\left(\frac{6\pi\mu a}{m c_x}\right)^2 = \frac{t\cdot 12\pi\mu a}{m}$$

$$= t\cdot\frac{12\pi\mu a}{\frac{4}{3}a^3\pi\rho}$$

$n = 10^7$

10^{-7}

$$n = t\cdot\frac{9\mu}{a^2\rho} \qquad \Big\|\ \frac{2}{9}\frac{a^2\rho}{\mu}\ 0{,}1$$

$\frac{28}{7\cdot 10^{23}}$

$$= \sqrt{\frac{4\cdot 10^{-23}}{\frac{4}{3}\pi 10^{-12}}}\cdot 500000$$

$$\sqrt{10^{-11}}\cdot\frac{500000}{10^6}$$

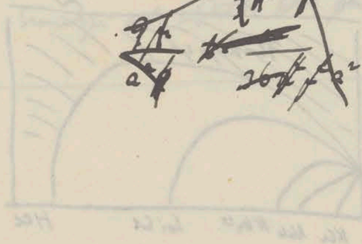
$=$

$$\Lambda = \sqrt{n\,2yn}\cdot\lambda_x$$

$$= 10^{-7}\sqrt{16\cdot 10^7}$$

$$= 4\cdot\sqrt{\Delta^2}$$

$$\lambda_x = \frac{\sqrt{m}}{6\pi\mu a}\sqrt{\frac{H\Theta}{N}}$$



Svedberg Die Ergebnisse d. Kolloidforschung Ber D Ch G. 47 p 12 (1914)

Ultrafiltration Bechhold 1907 Ph Ch 60. 257

„Die Kolloide in Biologie u Medizin" Dresden 1912 S. 86

„Papier mit Koll. oder Gelatine imprägniert

Odén Nova Acta Reg. Ups. 4 Vol 3 (1913) № 4 Kolloidal S

[illegible] Koag. [illegible] Eigenschaft [illegible] reversible Koag.

Zsigmondy Koll Ch Gele körnig | fraktionierte Koagulation

Herzog Z El. Ch 13, 533 (1907) Diffusion

Zsigmondy Einteilung einer Koll. Ag Teilchen: 62 Elementarquanten

Adsorptionsgleichgewicht in koll. Lsg: Ostwald

Lottermoser u. Maffia

für S Kolloide koagul.

Andere Schwefelsole | [illegible] Konzentration [illegible] Kolloide

Flüssigkeit

Konzentr.

KCl

KCl NaCl NH4Cl LiCl HCl

Konz. →

[illegible] absorb. [illegible]

[illegible] Konzentr.

[illegible] Phys Z 52, 369 (1913)

Schwellenwert [illegible]

[illegible]

Schwefel Konz. ca 1/2 %

Fraktion							
Teilchendiameter				25 μμ	90	140	210
Schwellenwert							
KCl	4.80	3.75	3.40	1.85	1.00	0.65	0.50
NaCl	0.30	0.24	0.20	0.15	0.11	0.09	0.07
$Ba(NO_3)_2$	0.0017	0.0014	0.0012	0.0012	0.0010	0.0010	

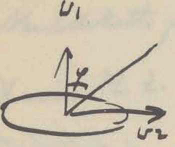
} Mole pro Liter

bei Ausflockung werden verschiedene Kationen in äquivalenten Mengen mitgenommen

	Analyse S gr.	Salzchlorid gr	gr Salz pro 100 g S	Kation Äquiv. pro 100 g S.
NaCl				
KCl	0.1974	0.0216	10.84	1.9
RbCl			13.97	1.9
CsCl			20.29	1.7
$BaCl_2$	0.3153	0.0591	35.37	2.1
			18.75	1.8

Schwellenwert steigt mit Temperatur sehr plötzlich

Koagulation durch Temp. Erhöhung sehr plötzlich [illegible]



[illegible] φ [illegible]

$$\omega = (\omega_1 \cos^2\varphi + \omega_2 \sin^2\varphi)$$

[illegible]: $\overline{\omega} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \omega \sin\varphi \, d\varphi$

$$= \omega_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos^2\varphi \, d\varphi + \omega_2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^3\varphi \, d\varphi$$

$$= \frac{\omega_1}{3} + \omega_2 \frac{2}{9}$$

14.5
$2.9 \; 72.8$

~~$\frac{16}{2} + \frac{\pi}{4} \cdot \frac{32}{2} = 8 + \frac{8\pi}{3}$~~

$$\frac{1}{3}\left(16 + 2 \cdot \frac{32}{3}\right) = \frac{16}{3}\left(1 + \frac{4}{3}\right) = \frac{16 \cdot 7}{9} = \frac{112}{9} = 12.44$$

Boussinesq CR 154 p. 1557 (1912)

Résistance d'un ellipsoïde

$$P_x = -\frac{4\varepsilon N}{abc}\int_0 \frac{d\sigma}{\sqrt{H}}$$ $\frac{1}{\sqrt{H}}$ = perpendiculaire du centre sur le plan de l'élément $d\sigma$

$$= -16\pi\varepsilon N$$ où la valeur N est liée avec la vitesse de translation U.

$$U = N\int_0^\infty \frac{2a^2+\lambda}{a^2+\lambda}\frac{d\lambda}{\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}}$$

disque plat circulaire suivant son axe :

$$P_x = -16\,\varepsilon R U$$

dans le plan de son équateur :

$$P_x = -\frac{32}{3}\varepsilon R U$$

Ces deux cas déjà traités par Lénard CR. 153 p. 1286 (prix Vaillant) (1911)

La théorie du rayonnement et les quanta Rapports ... Langevin Broglie

---

A Schidlof et J Murzynowska CR 156 p. 304 (1913)

Gouttes d'huile comme Millikan. Admettant pour $l = 9{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm (19°, 760 mm)

ont trouvé A = 0,877; 0,916; 0,910; 0,831; 0,826; 0,877 (au lieu de 0,815)

$K = 8{,}29 \cdot 10^{-6} = Al$

$A = 0{,}873$ presque même chose

$e = ~~4{,}~~ 4{,}738 \cdot 10^{-10}$

très exactement

Akustische gase bei Rayleigh wyżej

Blasius Ph. Z. 12 (1175) (1911) № 25

porówn. wod. - powietrze niedowodlone; wogóle sprawdzanie tego wolałbym wzywać bardzo przydam

porównać nowe prace nad oznaczeniem μ $\frac{d\mu}{d\theta}$ (Rankine) odstawianie dwutlenku zgonu w powietrzu etc.

K $\frac{dK}{d\theta}$

o punkcie widzenia wozy w mojej pracy Phil. Mag. 1904

Tematy wykładów

1). Elektr. indosmoza z punktu widzenia teoryi jonów

2). Blue of the Sky (Rayleigh etc.)

3). Fall of viscous spheres etc. in rarefied gases.

4). Correction terms for inertia (in closed vessel, then extend to infinity)

Ciśnienie światła

A. Henry C. R. 154 p 880 (1912)

Energie de passage = chaleur interne de vaporisation   liquide = moléculaire [illegible]

Energie d'apparition = $\frac{1}{2}\Upsilon$ = én. superficielle

Mercure $N = 66.6.10^{22}$ Perrin $67.8.10^{22}$

$d_0 = 3.48.10^{-8}$ $3.46.10^{-8}$

	$d_0.10^8$	Perrin
$CHCl_3$	2.2	61
Alc	2.1	53
Aceton	1.7	5.7
H_2O	1.0	2.9
CS_2	0.9	4.4

Hypatia

Emilie du Chatelet 1706 traduction de Newton 1749

Maria Agnesi 1718 – 1799 mathém

S. Germain

Mary Somerville 1780 – 1872

S. Kowal.

---

de Broglie 154 p. 112   vaseline phosphorée fumée, puis cesse de fumer en abaissant la pression les fumées reparaissent et peuvent être observées jusqu'à 1 – 2 mm Hg.

Au dessous de 10 mm jet – lum (limite) la ne augmente sans [illegible] aussi mouvements tourbillonnaires de très petit rayon, formant des remous compliqués, et tout en sens divers des particules voisines. –

Walec ciężki w rurze osjiowany napełnionej cieczą ciekłą

$$\left[r \frac{\partial u}{\partial r}\right] = \alpha$$

$$f = \mu 2\pi \left(r \frac{\partial u}{\partial r}\right) = \alpha$$

$$u = \alpha \lg r + \beta \qquad u = \alpha \lg \frac{r}{R}$$

$$U = \alpha \lg \rho + \beta \qquad U = \alpha \lg \frac{\rho}{R}$$

$$0 = \alpha \lg R + \beta$$

$$u = -U \frac{\lg r - \lg R}{\lg \rho - \lg R}$$

$$\pi \rho^2 s g = -2\pi \mu \frac{U}{\lg \rho - \lg R}$$

$$U = -\frac{\rho^2 s g}{2\mu} \left[\lg \rho - \lg R\right]$$ zamiast Stokesa

więc dla $R = \infty$ $U = \infty$

Z tych punktów na powierzchni kuli tylko skończone.

Więc dotąd zdaje się że każdy z nich posiada całą moc siły (moc siły) ~~..~~ o skończonym przekroju?



Po prostu zatem każde { ○ jest źródło / ● " wyjście } o jednakowej wydajności przepływu.

Gdy przybywa do środka kuli ○ tylko ubywa linij pędu i wskutek, że się zmniejsza

~~..~~ Linie ~~...~~ siły = linie pędu tylko w bliskości i one się będą

różnić od promieni wektorów

Komplikuje się jednak wszystko ruchem drobnowymi elektronów i prędkością

rozchodzenia się siły

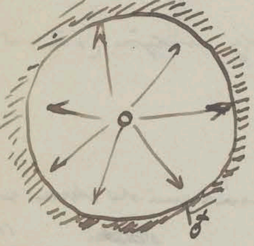
Albo może też e nie jest bezwzględnie stałą tylko wartością czasowo przeciętną?

Czy równania Maxwell – Lorentz mogą być ściśle ważne?

Wszak sprzeciwiają się z pojęciem elektronowem.

Linie siły wychodzące z jednego elektronu muszą się kończyć na elektronach odrębnych.

Wyobraźmy sobie jeden elektron w środku kuli metalowej połączonej z ziemią.



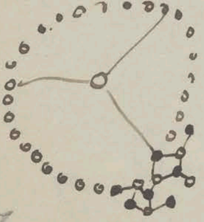
Jego linie siły rozmieszczone całkiem jednostajnie w wszystkich kierunkach przestrzeni według M. L.

A więc na wewnętrznej powierzchni kuli będą dowolnie małe ułamkowe naboje elektronowe?

1). W rzeczywistości może być tylko jedna linia siły, ale pozycja jej zmienna; w przeciągu bardzo krótkiego czasu przyjmuje (przybierani) wszystkie możliwe pozycje w przestrzeni?

~~[illegible]~~ Czy to zależy od ruchu drobinowego ścian? W takim razie ~~[illegible]~~ ten czas zależy od temperatury. Przy bezwzględnem zero ∞. Tam więc równania ML nie mogą być ważne.

2). ~~A wyjdzie albo linia siły~~ Albo takie wychodzą ułamkowe linie siły, a elektrony na ścianach dobierają sobie resztę ułamków od dalszych, itd.



aż wreszcie pozostające ułamkowe resztki zbiorą się zwrotnie na cały przeciwny nabój elementarny na przeciwnym elektronie od którego się pierwotny został oddzielony.

Ale w takim razie pozostaje niejednostajność miejscowa siły

238

Wpływ kształtu ~~[illegible]~~ jonów na prędkość w polu elektrolitycznym

Jeśli kula to prędkość niezależna od orientacji; wszystkie jony tę samą prędkość

Jeśli np. elipsoidy „ z osią „ jony wydzielą się przy ogrzaniu w

części wyższej i przedłużonej, mimo że substancja jednorodna

Będzie pozornie tak wyglądać jak gdyby substancja niejednolita

Przewodnictwo przy stałym napięciu będzie początkowo większe, później mniejsze (o ile nie tworzą się nowe jony) o ile różnica koncentracji się dyfuzją wyrównuje

Różnica tym znaczniejsza, czem krótszy czas obserwacji [w porównaniu do okresu rotacji ~~[illegible]~~ jonu kołowej] zatem czem silniejsze pole

To Tatko ogólnie będzie prawdziwe bo prąd

wyciągnie w pierwszej chwili przede wszystkiem te które leżą korzystnie

w najbliższem otoczeniu elektrod, następnie dopiero dalsze

(które w międzyczasie przybiorą wszystkie możliwe pozycje)

Niepewne wyjdzie na to samo!

Równocześnie takie boczne przemieszczenia!

To powinno się Tatko dać wykazać ultramikroskopowo przy cząstkach które poruszają

kataphoretycznie (pod mikroskopem)



D. i A.